



# Elaboration et mise en forme de matériaux polymères à base de l' $\epsilon$ -caprolactame (PA6) par le procédé de rotomoulage réactif

Najoua Barhoumi

## ► To cite this version:

Najoua Barhoumi. Elaboration et mise en forme de matériaux polymères à base de l' $\epsilon$ -caprolactame (PA6) par le procédé de rotomoulage réactif. Matériaux. INSA de Lyon; University of Sfax, 2013. Français. NNT : 2013ISAL0146 . tel-01127457

**HAL Id: tel-01127457**

**<https://theses.hal.science/tel-01127457>**

Submitted on 7 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Thèse**

Présentée devant

**L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

Pour obtenir  
**Le grade de docteur**

Ecole Doctorale: Matériaux de Lyon  
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

**Par**  
**Najoua BARHOUMI**  
Ingénieur Matériaux

---

***Elaboration et mise en forme de matériaux polymères à  
base de l' $\epsilon$ -caprolactame (PA6) par le procédé de  
rotomoulage réactif***

---

Soutenue le 09 Décembre 2013

**Jury**

|                       |                                       |                        |
|-----------------------|---------------------------------------|------------------------|
| M. Christian Carrot   | Professeur à l'UJM de Saint-Etienne   | Président<br>Examineur |
| M. Abbas Tcharkhtchi  | Professeur à l'ENSAM de Paris         | Rapporteur             |
| M. Hatem Ben Romdhane | Professeur à la F.S de Tunis          | Rapporteur             |
| M. Ridha Abdelhédi    | Professeur à l'ENI de Sfax            | Examineur              |
| M. Abderrahim Maazouz | Professeur à l'INSA de Lyon           | Directeur de thèse     |
| M. Mohamed Jaziri     | Maître de Conférences à l'ENI de Sfax | Directeur de thèse     |

Ingénierie des Matériaux polymères, UMR 5223

## INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

| SIGLE            | ECOLE DOCTORALE  | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE   |
|------------------|--|---|
| <b>CHIMIE</b>    | <b>CHIMIE DE LYON</b><br><a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a><br><br>Sec :Renée EL MELHEM<br>Bat Blaise Pascal<br>3° etage<br>Insa : R. GOURDON   | <b>M. Jean Marc LANCELIN</b><br>Université de Lyon – Collège Doctoral<br>Bât ESCPE<br>43 bd du 11 novembre 1918<br>69622 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72.43 13 95<br><a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>   |
| <b>E.E.A.</b>    | <b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b><br><a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a><br><br>Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN<br><a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a>  | <b>M. Gérard SCORLETTI</b><br>Ecole Centrale de Lyon<br>36 avenue Guy de Collongue<br>69134 ECULLY<br>Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17<br><a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>   |
| <b>E2M2</b>      | <b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b><br><a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a><br><br>Insa : H. CHARLES  | <b>Mme Gudrun BORNETTE</b><br>CNRS UMR 5023 LEHNA<br>Université Claude Bernard Lyon 1<br>Bât Forel<br>43 bd du 11 novembre 1918<br>69622 VILLEURBANNE Cédex<br>Tél : 06.07.53.89.13<br><a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a>   |
| <b>EDISS</b>     | <b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b><br><a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a><br><br>Sec :<br>Insa : M. LAGARDE  | <b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b><br>INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1<br>Bâtiment IMBL<br>11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon<br>696621 Villeurbanne<br>Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16<br><a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a> |
| <b>INFOMATHS</b> | <b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b><br><a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a><br><br>Sec :Renée EL MELHEM<br>Bat Blaise Pascal<br>3° etage<br><a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>                           | <b>Mme Sylvie CALABRETTO</b><br>LIRIS – INSA de Lyon<br>Bat Blaise Pascal<br>7 avenue Jean Capelle<br>69622 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87<br><a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>                            |
| <b>Matériaux</b> | <b>MATERIAUX DE LYON</b><br><a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a><br><br>Secrétariat : M. LABOUNE<br>PM : 71.70 –Fax : 87.12<br>Bat. Saint Exupéry<br><a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>               | <b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b><br>INSA de Lyon<br>MATEIS<br>Bâtiment Saint Exupéry<br>7 avenue Jean Capelle<br>69621 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28<br><a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>                      |
| <b>MEGA</b>      | <b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b><br><a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a><br><br>Secrétariat : M. LABOUNE<br>PM : 71.70 –Fax : 87.12<br>Bat. Saint Exupéry<br><a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a> | <b>M. Philippe BOISSE</b><br>INSA de Lyon<br>Laboratoire LAMCOS<br>Bâtiment Jacquard<br>25 bis avenue Jean Capelle<br>69621 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37<br><a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>                 |
| <b>ScSo</b>      | <b>ScSo*</b><br><a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a><br><br>Sec : Viviane POLSINELLI<br>Brigitte DUBOIS<br>Insa : J.Y. TOUSSAINT  | <b>M. OBADIA Lionel</b><br>Université Lyon 2<br>86 rue Pasteur<br>69365 LYON Cedex 07<br>Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48<br><a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>  |

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

## *Remerciements*

Le présent travail a été réalisé en Cotutelle entre l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax et l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)). Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs les professeurs J-Y Charneau, Directeur de Site de Plasturgie de l'INSA de Lyon, R. Abdelhédi, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie et Environnement et J.F. Gérard et E. Fleury, Directeurs successifs de l'IMP, pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

J'adresse également tout mes remerciements à mes directeurs de recherche Messieurs A. Maazouz, professeur à l'INSA de Lyon et M. Jaziri, Maître de Conférences à l'ENI de Sfax, pour m'avoir encadrée et soutenue tout au long de ce travail.

Je remercie tout particulièrement l'ensemble des membres du Jury qui ont eu la tâche d'examiner mon travail de thèse. Merci à Monsieur C. Carrot, Professeur à l'Université Jean – Monnet de Saint-Etienne pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et d'examiner ce travail. Merci également à Monsieur A. Tcharkhtchi, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris et à H. B. Romdhane, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis qui ont accepté de participer et d'être rapporteurs. Merci à Messieurs R. Abdelhedi, Professeur à L'ENI de Sfax d'avoir accepté d'examiner ce travail.

La dernière partie de ce travail est également, le résultat d'une collaboration franco-australienne, qui a pu voir le jour grâce aux efforts fournis par Messieurs A. Maazouz et G. Simon, professeur à l'Université Monash de l'Australie. Qu'ils trouvent, ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Monsieur P. Cassagnau, professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour m'avoir encouragée. La liste est longue . . . merci à mes collègues et amis: les étudiants en PFE François, Fabien..... , mes collègues anciens et nouveaux, Guilene, Hikmet, Skander, Nicola, Nadia, Sendi, Chaima, Intisar, Ines, Houda,... Les doctorants de l'ENIS et de l'IMP et à toutes les personnes qui m'ont également fait bénéficier de leurs conseils et de leurs expériences. Je pense à tous les membres du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères de l'INSA de Lyon et ceux de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax.

Enfin, je termine en remerciant ma famille ; je n'oublierai pas le soutien de tous les instants de mes parents.



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre1 .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>Etude Bibliographique .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>I. Le procédé de rotomoulage .....</b>   | <b>4</b>  |
| I.1. Le procédé de rotomoulage par voie fondue .....  | 4         |
| I.1.1. Généralités .....  | 4         |
| I.1.2. Principe de fonctionnement .....   | 5         |
| I.1.3. Diagramme température-temps .....  | 6         |
| I.1.4. Comparaison entre le rotomoulage et les autres procédés .....  | 7         |
| I.1.5. Rotomoulage des pièces multicouches .....  | 8         |
| I.1.6. Limites du procédé de rotomoulage par voie fondue .....  | 9         |
| I.2. Le procédé de rotomoulage réactif .....  | 10        |
| I.2.1. Généralités .....  | 10        |
| I.2.2. Paramètres influençant le rotomoulage réactif .....  | 11        |
| I.3. Conclusion .....   | 13        |
| <b>II. Polymérisation anionique de l'ε-caprolactame par ouverture de cycle .....</b>  | <b>13</b> |
| II.1. Introduction .....  | 13        |
| II.2. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l' ε-caprolactame .....   | 14        |
| II.2.1. Système à base de caprolactamate de sodium .....  | 15        |
| II.2.2. Système à base de caprolactamate de bromure de magnésium .....  | 17        |
| II.3. Paramètres influençant la polymérisation anionique du ε-caprolactame et leurs effets sur les propriétés finales des polymères synthétisés ..... | 18        |
| II.3.1. Influence du système catalyseur-activateur .....  | 18        |
| II.3.2. Influence des concentrations en réactif sur la cinétique et les masses molaires .....   | 20        |
| II.3.3. Influence de température initiale de polymérisation .....   | 21        |
| II.3.4. Influence de polymérisation environnement .....   | 25        |
| II.4. Cinétique de polymérisation et de cristallisation de l'ε-caprolactame .....   | 25        |
| II.5. Caractérisation et propriétés des polymères PA6 .....   | 26        |
| II.5.1. Propriétés de PA6 .....   | 26        |
| II.5.2. Influence du taux de conversion de monomères sur les propriétés .....   | 27        |
| II.5.3. Influence de la masse molaire sur les propriétés .....  | 27        |
| II.5.4. Cristallinité .....   | 27        |
| II.5.5. Influence de cristallinité sur les propriétés .....   | 28        |
| II.6. Conclusion .....  | 28        |
| <b>III. Nanocomposites PA6 / montmorillonites .....</b>   | <b>29</b> |
| III.1. Introduction .....   | 29        |
| III.2. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite .....   | 30        |
| III.2.1. Structure de la montmorillonite : .....  | 30        |

|   |           |
|---|-----------|
| III.2.2. Modifications de surfaces des phyllosilicates .....  | 31        |
| III.3. Voies d'élaboration de nanocomposites lamellaires polyamide6/<br>montmorillonite organophile ..... | 32        |
| III.3.1. Polymérisation in situ .....   | 32        |
| III.3.2. Procédé par voie fondue .....  | 33        |
| III. 4. Evaluation de la dispersion d'argile .....  | 33        |
| III. 4 .1. Diffraction des rayons X .....   | 33        |
| III. 4 .2. Microscopie électronique en transmission .....   | 34        |
| III. 4 .3. Suivi du comportement rhéologique .....  | 35        |
| III.5. Morphologies obtenues .....  | 36        |
| III. 6. Rôle des argiles .....  | 37        |
| III. 6.1. Influence du procédé sur les propriétés des nanocomposites .....                                | 37        |
| III. 6.2. Cristallisation du PA6 et de nanocomposites PA6/argile .....                                    | 37        |
| III.6.3. Propriétés mécaniques du PA6 et des nanocomposites PA6/argile .....                              | 38        |
| III.6.4. Perméabilité aux gaz .....   | 40        |
| III.7 Conclusion sur les nanocomposites PA6/argile .....  | 40        |
| <b>IV Conclusion .....</b>  | <b>41</b> |
| <br><b>Chapitre 2 .....</b>   | <b>42</b> |
| <br><b><i>Matériaux et techniques expérimentales .....</i></b>  | <b>42</b> |
| <b>I. Introduction .....</b>  | <b>42</b> |
| <b>II. Présentation des matériaux utilisés .....</b>  | <b>43</b> |
| II.1. Réactif utilisés lors de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame .....           | 43        |
| II.2. Capron RXA1482RO HS : .....   | 43        |
| II.3. Lacqtène 1020 FN 24: .....  | 44        |
| II.4. Le Lotader AX8840 (PE-GMA) : .....  | 45        |
| II.5. Types des réactions susceptibles de se produire entre PE-GMA et PA6: .....                          | 46        |
| II.6. Nanomer I.24TL .....  | 47        |
| <br><b>III. Suivi de polymérisation in situ de l'<math>\epsilon</math>-caprolactame .....</b>             | <b>50</b> |
| III.1. Préparation de mélange réactionnel (monomère-catalyseur-activateur) .....                          | 50        |
| III.2. Préparation du mélange réactionnel en présence d'I.24TL .....                                      | 51        |
| III.3. Nomenclature des formulations utilisées .....  | 51        |
| III.4. Suivi des réactions de polymérisation par DSC et mesures rhéologiques .....                        | 52        |
| III.5. Elaboration du PA6 et des nanocomposites par rotomoulage réactif .....                             | 53        |
| III.5. 1. Machine et moule de rotomoulage .....   | 53        |
| III.5.2. Système d'acquisition de températures en temps réel .....  | 53        |
| III.5.3. Paramètres expérimentaux .....   | 55        |
| III.5.4. Courbes de températures obtenues .....   | 56        |
| III.6. Elaboration des mélanges de polymères PEGMA/CL et PE/CL par extrusion .....                        | 57        |
| III.6. 1. Paramètres d'extrusion retenus .....  | 58        |
| <b>IV. méthodes de caractérisations .....</b>   | <b>58</b> |
| IV.1 Analyse rhéologique .....  | 58        |
| IV.2. Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry) .....                        | 59        |
| IV.3. Analyse viscosimétrique .....   | 60        |

|  |    |
|--|----|
| IV.4. Mesure de taux de conversion de monomères .....                        | 60 |
| IV.5. Résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C ..... | 61 |
| IV.6. Etude de la morphologie (MEB) .....                                    | 61 |
| IV.7. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) .....                        | 61 |
| IV.8. Analyses ThermoGravimétriques .....                                    | 62 |
| IV.9. Etude des propriétés mécaniques en traction .....                      | 62 |

### **Chapitre 3 ..... 63**

#### ***Elaboration et mise en forme du polyamide 6 par le procédé de rotomoulage réactif ..... 63***

#### **I. Introduction ..... 63**

#### **II. Etude des paramètres influençant la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame ..... 64**

|   |    |
|---|----|
| II.1. Influence de l'environnement : .....  | 66 |
| II.1.1 Influence de l'environnement sur la polymérisation catalysée par Cl-Na .....                       | 66 |
| II.1.2. Influence de l'environnement sur la polymérisation catalysée par CL-MgBr .....                    | 67 |
| II.2. Influence du type de système catalyseur-activateur .....  | 68 |
| II.2. Influence de la température de polymérisation et de la concentration en catalyseur/activateur ..... | 70 |
| II.2.1. Suivi in-situ de la polymérisation et de la cristallisation par rhéologie et DSC.....             | 72 |
| II.2.2. Influence de la température de polymérisation sur la température de fusion de                     |    |

|                   |    |
|-------------------|----|
| polyamide 6 ..... | 75 |
|-------------------|----|

#### **III. Faisabilité de procédé de rotomoulage réactif de polyamide 6 ..... 77**

|   |    |
|---|----|
| III.1. Chemorhéologie .....   | 77 |
| III.2. Critères pour la production des pièces sans défaut en polyamide 6 par le procédé de rotomoulage réactive ..... | 80 |

#### **IV. Comparaison entre le rotomoulage des pièces PA6 obtenues par voie réactives et**

#### **par voie fondue..... 83**

|  |    |
|--|----|
| IV.1. Suivi de procédé de rotomoulage .....  | 83 |
| IV.2. Caractérisation de PA6 obtenue par le procédé de rotomoulage par les deux voies..... | 86 |

#### **V. Conclusions ..... 90**

### **Chapitre 4 ..... 91**

#### ***Rhéologie à l'interface des matériaux bicouche PE-GMA/APA6: application au procédé de rotomoulage ..... 91***

#### **I. Introduction ..... 91**

#### **II. Etude de l'interface des systèmes bicouche PE-GMA)/APA6 par rhéologie ..... 93**

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| II.1. Protocole expérimentale ..... | 93 |
|-------------------------------------|----|

|  |                |
|--|----------------|
| II.2. Rhéologie des systèmes bicouches .....   | 94             |
| <b>III. Etude des réactions à l'interface des mélanges réactifs APA6/PE-GMA(70/30) ..</b>                                    | <b>97</b>      |
| III.1. Préparation de mélange modèle pour l'étude rhéocinétique .....  | 97             |
| III.2. Rhéologie des mélanges réactifs APA6/PE-GMA .....   | 98             |
| III.2.1. Mélange PE-GMA/CL-C1-C20 (100/3/3) (70/30) .....  | 98             |
| III.2.2. Mélange PE-GMA/CL seul, à la composition massique 70/30 .....   | 100            |
| III.3. Origine de l'augmentation instantanée de la viscosité des mélanges réactifs PEGMA/<br>APA6 en fonction du temps ..... | 101            |
| III.3.1. Etude thermique par DSC .....   | 101            |
| III.3.2. RMN .....   | 104            |
| <b>IV. Procédé de rotomoulage bicouche .....</b>   | <b>107</b>     |
| IV.1. Cas du PA6/PE .....  | 107            |
| IV.2. Cas du APA6/PE-GMA .....   | 108            |
| <b>V. Conclusion .....</b>   | <b>108</b>     |
| <br><b>Chapitre 5 .....</b>  | <br><b>110</b> |
| <i>Elaboration des nanocomposites polyamide 6/organo-argile par<br/>le procédé de rotomoulage réactif .....</i>              | <i>110</i>     |
| <b>I. Introduction .....</b>   | <b>110</b>     |
| <b>II. Etude des nanocomposites APA6/montmorillonite organophile I.24TL .....</b>  | <b>112</b>     |
| II.1. Etude rhéocinétique de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame en présence<br>de I.24TL .....       | 112            |
| II.2. Etude des nanocomposites APA6/I.24TL élaborés par rotomoulage réactif .....  | 114            |
| II.2.1. Analyse de la dispersion par diffraction des rayons X .....  | 114            |
| II.2.2. Caractérisation de la morphologie par MEB .....  | 116            |
| II.2.3. Propriétés thermiques des nanocomposites APA6/I.24TL .....   | 121            |
| <b>III. Conclusion .....</b>   | <b>124</b>     |
| <i>Conclusions et perspectives .....</i>   | <i>125</i>     |
| <i>Références bibliographiques .....</i>   | <i>128</i>     |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <i>Figure I.1:</i> Principe de fonctionnement du rotomoulage : cas d'une pièce thermoplastique .....  | 5  |
| <i>Figure I.2:</i> Diagramme température-temps (T-t) d'un PP fourni par « icopolymères » .....  | 7  |
| <i>Figure I.3 :</i> Illustration du procédé de rotomoulage réactif.....   | 10 |
| <i>Figure I.4:</i> Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage réactif.....   | 11 |
| <i>Figure I.5 :</i> Phases d'écoulement au cours du rotomoulage : a) « flaque », b) cascades, c) écoulement rotationnel, d) phase de rotation solide.....   | 12 |
| <i>Figure I.6:</i> Différents régimes d'écoulement au cours de la variation de la viscosité [18] : profil idéal (a) et liquide réactif typique (b) .....  | 12 |
| <i>Figure I.7:</i> (a) $\epsilon$ -caprolactame, (b) hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame C20, (c) caprolactamate de sodium C10.....   | 15 |
| <i>Figure I.8:</i> Première étape : Formation de l'anion caprolactamate de sodium.....  | 15 |
| <i>Figure I.9:</i> Deuxième étape : Propagation de la charge et polymérisation.....   | 16 |
| <i>Figure I.10:</i> Complexe dicarbamoyl/Na <sup>+</sup> .....  | 16 |
| <i>Figure I.11:</i> (a) $\epsilon$ -caprolactame, (b) l'hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame (C20), (c)caprolactam magnesium bromide (C1) .....  | 17 |
| <i>Figure I.12:</i> Mécanisme de la polymérisation anionique par ouverture de cycle appliqué au système 2.....  | 17 |
| <i>Figure I.13:</i> Influence de la nature du système réactif sur la conversion et la cinétique de polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactame à 150°C [35].....               | 19 |
| <i>Figure I.14:</i> Vitesse de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C20+ C1 à 150°C [35].....   | 20 |
| <i>Figure I.15:</i> Conversion finale de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C1+C20 à 150°C [35].....  | 21 |
| <i>Figure I.16:</i> Machine et moule utilisés par Van Rijswij et al [35].....   | 22 |
| <i>Figure I.17:</i> Variation du taux de conversion en fonction du temps aux différentes températures pour le système C1-C20 [43].....  | 22 |
| <i>Figure I.18:</i> Taux de cristallinité et température de fusion obtenus aux différentes températures de polymérisation pour le système : C1-C20 [43].....  | 23 |
| <i>Figure I.19:</i> Masse moyenne viscosimétrique en fonction de la température de synthèse pour le système : C1-C20 [43] .....   | 23 |
| <i>Figure I.20:</i> Courbes contrainte-déformation d'un PA-6 polymérisé à plusieurs températures [43].....  | 24 |
| <i>Figure I.21:</i> Conversion adiabatique du PA6 [34].....   | 25 |
| <i>Figure I.22:</i> Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....   | 30 |
| <i>Figure I.23:</i> Structure typique des phyllosilicates 2:1, dont fait partie la montmorillonite ....   | 31 |
| <i>Figure I.24:</i> les principales modes de réalisation des nanocomposites PA6/montmorillonite.  | 32 |
| <i>Figure I.25:</i> Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée..                   | 34 |
| <i>Figure I.26:</i> Correspondance entre diffractogrammes (a) et micrographies en transmission de deux nanocomposites PA6/argile. (b) Argile modifiée par M3 (HT)1. (c) Argile modifiée par M2 (HT)2-95 [87]..... | 35 |

|  |    |
|--|----|
| Figure I.27: Evolution du module de torsion $G'$ en fonction de la fréquence d'oscillation à 170°C pour le Poly(acide lactique) (PLA) et différents nanocomposites [88].....                             | 36 |
| Figure I.28: Classification des nanocomposites de type polymère/argile.....  | 36 |
| Figure I.29: Evolution du module d'Young ( $T < T_g$ ), en fonction du taux de renfort dans une matrice polyamide-6 [97].....  | 39 |
| Figure I.30: Perméabilité relative de nanocomposites PA6/argile modifiée en fonction de la teneur en charge. (◇) hélium, (■) hydrogène, (x) eau et (-) oxygène .....                                     | 40 |
| Figure II.1: Schématisation de la réaction aux interfaces entre PEGMA/PA.....  | 46 |
| Figure II.2: Mécanisme de la réaction à l'interface du mélange PEGMA/PA6 : (a) GMA/amine, (b) GMA/acide [104].....   | 47 |
| Figure II.3: Nanocomposite Nylon 6 élaboré par polymérisation in situ avec l'ADA-MONT (Nanomer® I.24TL).....   | 48 |
| Figure II.4: Analyse Thermogravimétrique sous flux d'Argon de I.24TL: courbe de perte de masse (-) et courbe dérivée de la masse par rapport à la température (-.) à 10°C/min.....                       | 49 |
| Figure II.5: Protocole expérimentale de préparation de système réactionnel .....   | 50 |
| Figure II.6: Pâle d'agitation de nanoargile.....   | 51 |
| Figure II.7: (1) Rotomoleuse, (2) Pièce réalisée, (3) Thermocouples, (4) Enregistreur, (5) Récepteur radio, (6) Moule instrumenté.....   | 54 |
| Figure II.8: Evolution des températures en fonction du temps au cours d'un cycle de rotomoulage de Capron.....   | 56 |
| Figure II.9: Profil de la vis utilisée.....  | 57 |
| Figure II.10: Géométrie cône-plan.....   | 59 |
| Figure III.1: Spectre IRTF de polymère de synthèse par polymérisation anionique de l'ε - caprolactame.....   | 65 |
| Figure III.2: Spectre de référence IRTF du PA6 [106].....  | 65 |
| Figure III.3: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C10/C20 (100/3/3) en fonction du temps à 160 °C sous atmosphère d'air et d'azote.....   | 66 |
| Figure III.4: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/3/3) en fonction du temps à 160 °C sous atmosphère d'air et d'azote.....  | 68 |
| Figure III.5: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C10/C20 et CL/C1/C20 (100/3/3) en fonction du type de catalyseur à 160°C.....   | 69 |
| Figure III.6: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 en fonction du temps à différentes températures et concentrations.....   | 71 |
| Figure III.7: Suivi in-situ de la polymérisation et de la cristallisation par rhéologie de système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) en fonction du temps aux différentes températures.....                    | 74 |
| Figure III.8: Suivi in- situ de la polymérisation et de la cristallisation par DSC de système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) en fonction du temps aux différentes températures.....                         | 74 |
| Figure III.9: Courbes DSC du chauffage /refroidissement des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4) obtenues après la polymérisation isotherme en DSC aux différentes températures.....                    | 76 |
| Figure III.10: Courbes DSC du refroidissement /deuxième chauffage des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4) obtenu après la polymérisation isotherme dans le rhéomètre aux différentes températures..... | 76 |
| Figure III.11: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20   |    |

|  |     |
|--|-----|
| (100/3/3) en fonction du temps aux différentes températures.....   | 78  |
| <i>Figure III.12:</i> Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4) en fonction du temps aux différentes températures.....   | 78  |
| <i>Figure III.13:</i> Courbes d'iso-viscosités temps-température de la polymérisation du système réactif CL/C1/C20 (100/3/3).....  | 79  |
| <i>Figure III.14:</i> Courbes d'iso-viscosités temps-température de la polymérisation du système réactif CL/C1/C20 (100/4/4).....  | 79  |
| <i>Figure III. 15:</i> a, Evolution de la viscosité dynamique de système réactif CL/C10/C20 (100/3/3) à 160 °C ; b, pièce obtenue par rotomoulage.....   | 81  |
| <i>Figure III.16:</i> Profil de viscosité-temps du système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) à 150 °C..  | 82  |
| <i>Figure III.17:</i> Variation des températures de l'air dans le four, de la paroi externe du moule et de l'air interne dans le moule, au cours du cycle de rotomoulage de PA6 Capron.....  | 84  |
| <i>Figure III.18:</i> Variation des températures de l'air dans le four (-) et de l'air interne du moule (--) au cours du cycle de rotomoulage de système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) à 150°C polymérisé à l'extérieure de four ..... | 84  |
| <i>Figure III.19:</i> Courbes DSC de refroidissement (1 <sup>ère</sup> descente) et de chauffage (2 <sup>ème</sup> montée) de l'APA6 (système réactif : CL/C1/C20 (100/4/4) et de l'PA6 élaborés par rotomoulage...                  | 87  |
| <i>Figure III.20:</i> Courbes contrainte- déformation de PA6 Capron et APA6 à une vitesse de traction de 10mm/min.....   | 89  |
| <i>Figure IV.1:</i> Montage expérimental pour la caractérisation rhéologique des bicouches.....  | 93  |
| <i>Figure IV.2:</i> Evolution de la viscosité dynamique en fonction du temps de système réactif CL-C1-C20 (100/4/4) et des bicouches PE-GMA/APA6 et PE/APA6 à la température 160°C.....  | 95  |
| <i>Figure IV.3:</i> Photo de bicouche PE/APA6 élaborée par le procédé de rotomoulage.....  | 96  |
| <i>Figure IV.4:</i> Photos MEB de la bicouche PE-GMA/PA6 élaborée par rhéomètre à T= 160°C aux différentes zone de fracture.....   | 97  |
| <i>Figure IV.5:</i> Evolution du module de conservation G' en fonction du temps des systèmes réactifs PE-GMA (70%)/(CL/C1/C20 (100/3/3)(30%) en fonction du temps, aux diverses températures.....                                    | 99  |
| <i>Figure IV.6:</i> Evolution du module de conservation G' des systèmes réactifs PE-GMA (70%)/(CL/C1/C20 (100/3/3)(30%) en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffage.....                                     | 99  |
| <i>Figure IV.7:</i> Evolution du module de conservation G' en fonction du temps des systèmes réactifs PE-GMA (70%)/(CL/C1/C20 (100/3/3)(30%)(■) et CL/C1/C20 (100/3/3) à 180°C(□).....   | 100 |
| <i>Figure IV.8:</i> Evolution du module de conservation G' en fonction du temps des mélanges réactifs PE-GMA (70%)/(CL)(30%) aux différentes températures.....   | 100 |
| <i>Figure IV.9:</i> Courbes DSC de mélange PE-GMA /CL seul polymérisé en rhéomètre et PEGMA mesurées à des vitesses de montée et de descente de 10°C/min.....  | 102 |
| <i>Figure IV.10:</i> Courbes DSC de mélange PE-GMA /CL seul extrudé et PE-GMA mesurées à 10°C/min.....   | 102 |
| des vitesses de montée et de descente de 10°C/min.....   | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>Figure IV.11:</i> Courbes DSC de CL seul mesurées à des vitesses de montée et de descente de 10°C/min.....  | 103 |
| <i>Figure IV.12:</i> Courbe ATG du Cl en atmosphère inerte.....  | 104 |
| <i>Figure IV.13:</i> Mécanismes d'auto-réticulation du PE-GMA à hautes températures.....   | 106 |
| <i>Figure IV.14:</i> Evolution du module de conservation G' de PE-GMA en fonction du temps sous air à 180°C.....   | 107 |
| <i>Figure V.1:</i> Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite PA6/I.24TL [126].....  | 111 |
| <i>Figure V.2:</i> Variation de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C10/C20 /I.24TL chargés ou non en fonction du temps à 180°C.....                             | 112 |
| <i>Figure V.3:</i> Spectres de diffraction des rayons X de montmorillonite I.24TL et des nanocomposites APA6/I.24TL réalisés de 1-30% avec 2 deg/min.....                    | 114 |
| <i>Figure V.4:</i> Spectres de diffraction des rayons X de montmorillonite I.24TL et des mélanges CL/ I.24TL réalisés de 1-30%, à 2 deg/min.....                             | 116 |
| <i>Figure V.5:</i> Photos MEB des nanocomposites APA6/I.24TL aux compositions massiques de 1% (a et b) et 2% (c et d).....   | 118 |
| <i>Figure V.6:</i> Courbes DSC de APA6 et des nanocomposites APA6/I.24TL aux différentes compositions obtenues au cours de la première montée en température à 10°C/min..... | 123 |
| <i>Figure V.7:</i> Courbes DSC de nanocomposites APA6/I.24TL à différentes compositions obtenues au cours du refroidissement à 10°C/min.....                                 | 123 |
| <i>Figure V.8:</i> Courbes DSC de APA6 et des nanocomposites APA6/I.24TL à différentes compositions obtenues au cours de la deuxième montée en température à 10°C/min.....   | 123 |

## Liste des tableaux

|   |
|---|
| <i>Tableau I.1 :</i> Comparaison entre le rotomoulage, le thermoformage et l'extrusion-soufflage  |
| <i>Tableau I.2 :</i> Formation de complexe entre activateur et le cation métallique de catalyseur en fonction des systèmes [35]   |
| <i>Tableau I.3:</i> Propriétés mécaniques à 23°C d'un PA6 et d'un nanocomposite PA6 à 4.7 wt% d'argile modifiée. (Les valeurs données entre parenthèses sont mesurées à 120°C) [83, 94] |
| <i>Tableau II.1:</i> Structure chimique des réactifs utilisés et leurs caractéristiques   |
| <i>Tableau II.2:</i> Caractéristiques du Lotader AX8840   |
| <i>Tableau II.3:</i> Caractéristiques des polymères utilisés  |
| <i>Tableau II.4:</i> Nomenclature des mélanges élaborés   |
| <i>Tableau III.1:</i> Etude comparative des paramètres de mise en oeuvre et des propriétés de polyamide 6 obtenue par le procédé de rotomoulage par voie fondue et réactive             |
| <i>Tableau IV-1:</i> RMN <sup>13</sup> C de l' ε -caprolactame, PE-GMA et leur mélange.   |
| <i>Tableau IV-2:</i> RMN <sup>1</sup> H de l' ε -caprolactame, PE-GMA et leur mélange.  |
| <i>Tableau V.1:</i> Valeurs de la distance caractéristique d <sub>001</sub> et de l'angle associé de la montmorillonite I.24TL  |
| <i>Tableau V.2:</i> Caractéristiques thermiques de PA6 et des matériaux PA6/I.24TL aux différentes compositions.  |



## **Introduction générale**

Différent des autres procédés conventionnels de mise en œuvre, le rotomoulage permet surtout de fabriquer des corps creux de petites ou grandes dimensions ou encore des pièces multicouches, sans lignes de soudure et de géométrie complexe [1-7]. Son principe de fonctionnement est relativement simple: la poudre de polymère est introduite dans un moule en rotation et est portée à haute température afin d'obtenir une viscosité suffisamment faible. Les forces générées par la rotation, la gravité et la tension de surface induisent l'étalement du polymère fondu sur les parois internes du moule, et ainsi la mise en forme de la pièce.

L'utilisation du procédé de rotomoulage est généralement restreinte par rapport aux techniques de mise en œuvre conventionnelles (extrusion, injection, extrusion-soufflage, etc...). D'ailleurs, il n'était employé industriellement que pour la production en petite série de pièces peu sollicitées mécaniquement. Les inconvénients majeurs du rotomoulage sont le temps de cycle considéré comme étant long, l'écoulement à surface libre du polymère à l'état liquide sur les parois internes d'une pièce rotomoulée qui rend le contrôle de l'épaisseur difficile et la stabilité thermique limitée ce qui engendre la dégradation du polymère au cours de la mise en œuvre; ceci explique le choix du matériau qui est limité (95% polyéthylène [7]).

La recherche de nouveaux matériaux, en particulier réactifs, permet d'enrichir le spectre des matériaux utilisés, de répondre aux exigences des utilisateurs avec le meilleur rapport propriétés/coût et d'accélérer leurs déploiements industriels. Le développement du procédé de rotomoulage consiste à synthétiser in situ, et à mettre en forme, des polymères en une seule étape et à basse température, on parle ainsi de rotomoulage réactif.

Certains thermoplastiques techniques, comme le Polyamide 6 en tant que matériaux de structure ou de surface sont difficiles à mettre en œuvre par le procédé de moulage par rotation puisque ils présentent un temps de cycle long et une mauvaise stabilité thermique. Le rotomoulage réactif peut pallier ces limitations et permet la synthèse in situ du Polyamide 6 par polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame, tout en réduisant le temps de cycle.

Le procédé de rotomoulage réactif est contrôlé essentiellement par le suivi de l'évolution de la viscosité lors de la polymérisation isotherme. Le procédé est possible, à condition qu'on s'assure que le système, au cours de la polymérisation, présente une période d'induction suffisante pour le remplissage, ainsi qu'un faible taux de conversion de la réaction au départ pour permettre un bon étalement de système réactif sur les parois internes du moule, au cours de cycle de rotomoulage. La forme des polymères thermoplastiques est figée grâce à la cristallisation qui se produit pendant la polymérisation. Le domaine de rotomoulabilité de système réactif peut être délimité par la détermination des courbes d'iso-viscosité.

D'un autre côté, la fabrication d'articles multicouches par rotomoulage réactif est une technologie considérée comme difficile; l'une des difficultés est d'assurer une adhésion parfaite entre les couches. Les matériaux multicouches sont extrêmement importants pour des applications dans des domaines aussi variés. Pour toutes ces raisons, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des matériaux bicouches par rotomoulage. Aussi, nous avons choisi d'incorporer les nanocharges lamellaires dans un polyamide 6 élaboré par le procédé de rotomoulage réactif et de tester la faisabilité d'élaboration des nanocomposites par ce procédé. En effet, depuis les travaux des chercheurs de l'entreprise Toyota de 1990 sur le renfort de matrices polyamide avec des argiles lamellaires qui présentaient des résultats très encourageants, un nombre important de nouveaux nanocomposites polymère/argile avec des propriétés intéressantes a été développé.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le sujet de thèse en cotutelle entre le Laboratoire d'Electrochimie et Environnement de l'ENI de Sfax et l'Unité Ingénierie des Matériaux polymères IMP-INSA de Lyon. L'objectif de ces travaux de recherche est donc l'élaboration et la mise en forme de matériaux polymères mono et bicouche à base de PA6/PE par le procédé de rotomoulage réactif. Ce manuscrit est divisé en deux parties principales.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique est présentée. Cette étude est divisée en trois parties principales : la première est consacrée à l'étude du procédé de rotomoulage: son principe, ses avantages et ses limitations. La seconde porte sur les systèmes réactifs lactames en tant que matériau réactif pour le rotomoulage; nous y avons présenté les critères de choix du système réactif, les mécanismes réactionnels de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame et les paramètres qui influencent les réactions. La dernière concerne l'étude des nanocomposites PA6/argile lamellaires.

La deuxième partie qui représente l'étude expérimentale est divisée en 4 chapitres. Le chapitre 2 s'est intéressé aux matériaux et aux techniques expérimentales. Les principaux résultats de notre étude expérimentale ont été développés dans les chapitres suivants. Ainsi, le troisième chapitre porte sur l'étude rhéocinétique des systèmes réactifs lactames (monomère-activateur-catalyseurs) utilisés pour élaborer les polyamides 6 par rotomoulage. Nous avons choisi d'analyser la polymérisation de deux systèmes lactames à base du monomère  $\epsilon$ -caprolactame et l'activateur Hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame avec deux catalyseurs : Caprolactame de bromide de magnésium et Caprolactamate de sodium. La compréhension du comportement rhéocinétique du système réactif permet de définir les conditions optimales (temps, température) du procédé et réaliser des pièces de bonne qualité. Le chapitre suivant a concerné le rotomoulage de matériaux bicouches PA6/PE. Ce procédé permet de réaliser des matériaux barrières présentant des performances intéressantes au niveau mécanique. Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude des systèmes PA6 chargés en argile de type montmorillonite. L'originalité de ce travail est d'employer les nanocharges lamellaires dans un polyamide 6 élaboré par le procédé de rotomoulage réactif.

# Chapitre 1

## Etude Bibliographique

### Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. Le procédé de rotomoulage.....</b>  | <b>4</b>  |
| I.1. Le procédé de rotomoulage par voie fondue.....   | 4         |
| I.2. Le procédé de rotomoulage réactif .....  | 10        |
| I.3. Conclusion .....   | 13        |
| <b>II. Polymérisation anionique de l'ε-caprolactame par ouverture de cycle .....</b>  | <b>13</b> |
| II.1. Introduction .....  | 13        |
| II.2. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l' ε-caprolactame .....   | 14        |
| II.3. Paramètres influençant la polymérisation anionique du ε-caprolactame et leurs effets sur les propriétés finales des polymères synthétisés ..... | 18        |
| II.4. Cinétique de polymérisation et de cristallisation de l'ε-caprolactame .....   | 25        |
| II.5. Caractérisation et propriétés des polymères PA6 .....   | 26        |
| II.6. Conclusion .....  | 28        |
| <b>III. Nanocomposites PA6 / montmorillonites: .....</b>  | <b>29</b> |
| III.1. Introduction .....   | 29        |
| III.2. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite.....  | 30        |
| III.3. Voies d'élaboration de nanocomposites lamellaires polyamide6/ montmorillonite organophile.....   | 32        |
| III. 4. Evaluation de la dispersion d'argile .....  | 33        |
| III.5. Morphologies obtenues .....  | 36        |
| III. 6. Rôle des argiles .....  | 37        |
| III.7 Conclusion sur les nanocomposites PA6/argile .....  | 40        |
| <b>IV Conclusion .....</b>  | <b>41</b> |

### I. Le procédé de rotomoulage

#### I.1. Le procédé de rotomoulage par voie fondue

##### I.1.1. Généralités

Le rotomoulage est un procédé de mise en forme des polymères relativement récent (1950) [1, 7]. Il permet d'obtenir des pièces creuses grâce à la solidification du matériau

chargé à l'état liquide (ou solide) après une étape de chauffage du moule pendant laquelle on applique une rotation biaxiale autour de deux axes perpendiculaires. La quantité du matériau est prédéfinie en fonction de l'épaisseur voulue de la pièce.

Les pièces creuses obtenues par rotomoulage peuvent avoir des formes complexes et des volumes très variées. Le procédé implique de faibles valeurs aussi bien de la pression que de la vitesse de cisaillement ; les articles obtenus ne renferment quasiment pas de contraintes résiduelles et de lignes de soudures. Les moules utilisés ne sont pas onéreux. De plus, le rotomoulage permet de réaliser des matériaux multicouches [2].

### I.1.2. Principe de fonctionnement

La figure I.1 représente les quatre phases qui composent le cycle thermique de rotomoulage d'une pièce en matière thermoplastique :

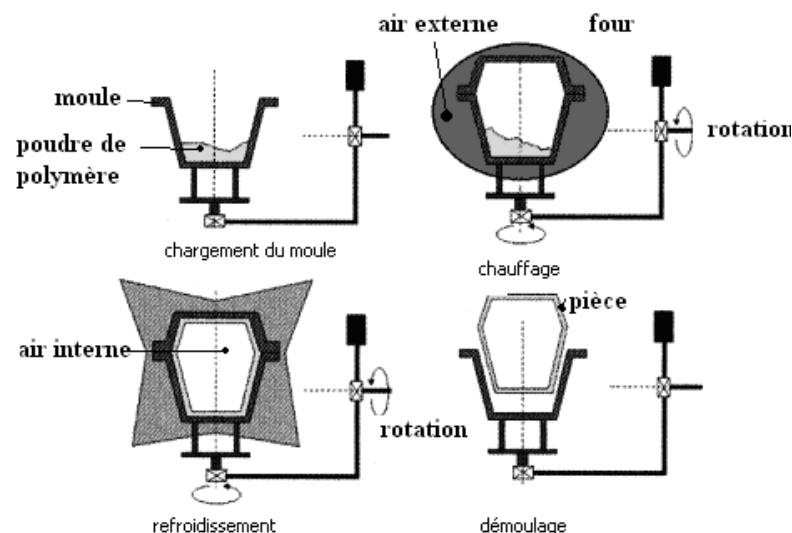


Figure I.1: Principe de fonctionnement du rotomoulage : cas d'une pièce thermoplastique [8]

Une masse de poudre  $m$  d'un polymère thermoplastique de masse volumique  $\rho$  est placée dans un moule de surface interne  $S$ . Avant chaque cycle, la quantité de poudre est calculée selon l'épaisseur  $e$  souhaitée du corps creux à élaborer. Celle-ci est déterminée à partir de l'expression suivante :

$$m = \rho S e$$

Une fois remplie et verrouillée, le moule tourne suivant deux axes orthogonaux [9] pendant les phases successives de chauffage et de refroidissement. La pièce est finalement

démoulée quand la température de l'air interne est suffisamment faible, c'est à dire quand la pièce est bien solidifiée.

Afin que le procédé puisse avoir lieu à pression atmosphérique, les moules sont munis d'un évent qui permet l'échange de l'atmosphère interne du moule avec l'air extérieur.

### I.1.3. Diagramme température-temps

Le rotomoulage des polymères thermoplastiques est un procédé non-réactif pendant lequel la pièce est formée essentiellement grâce aux transitions physiques de fusion et de cristallisation.

Pour suivre les différentes étapes de la mise en œuvre, une procédure expérimentale consiste à placer un thermocouple [10] au contact de l'air intérieur du moule et de mesurer l'évolution de la température  $T_a$  au cours du cycle thermique. La courbe correspondante est appelée diagramme température-temps (T-t).

La figure I.2 présente un exemple de diagramme T-t obtenu avec le système *ROTOLOG*, au cours du rotomoulage d'un polypropylène (PP) industriel fourni par la société « Icopolymers ».

En suivant l'évolution de  $T_a$ , on peut distinguer six étapes :

- De 0 au point A, le moule chauffe. La température de la paroi interne du moule n'a pas atteint le point de fusion du polymère. Les grains, en contact avec cette paroi, restent toujours à l'état solide.
- Au point A, la paroi interne du moule atteint le point de fusion du polymère. Les grains, en contact avec cette paroi, fondent et une première couche de polymère fondu se forme sur cette paroi. La vitesse de chauffe de l'air interne diminue à partir de ce point en raison du caractère endothermique de la fusion.
- Du point A au point B, la température de l'air interne augmente plus lentement qu'initialement (de 0 à A) à cause de la fusion progressive du polymère. La chaleur fournie est absorbée par le polymère et va servir à la fusion de la phase cristalline du PP.
- Au point B, toute la poudre est fondue. La température de l'air interne augmente jusqu'au point C. Le polymère fondu s'homogénéise. Ainsi, la température maximale est judicieusement choisie afin de donner une fluidité suffisante au polymère pour former un

système homogène. Le choix de cette température est crucial pour éviter la dégradation du polymère. Pendant cette phase, une partie de l'air, initialement présent entre les grains de poudre, est piégée dans le milieu. Cette quantité d'air peut migrer vers l'extérieur à travers le polymère fondu.

- Au point C le chauffage est interrompu. Le moule toujours en rotation, entre dans la chambre froide. Ainsi, la température de l'air interne diminue jusqu'au point D.
- Au point D, le polymère commence à cristalliser. La vitesse de refroidissement diminue sous l'effet exothermique de la cristallisation. De ce fait, le point E correspond à la fin de la cristallisation.
- Au point F,  $T_a$  est suffisamment faible pour que la pièce puisse être démoulée.

En précisant les principales étapes de mise en œuvre par rotomoulage d'un thermoplastique, le diagramme T-t, permet notamment de suivre les changements d'état que subi l'article au cours du procédé.

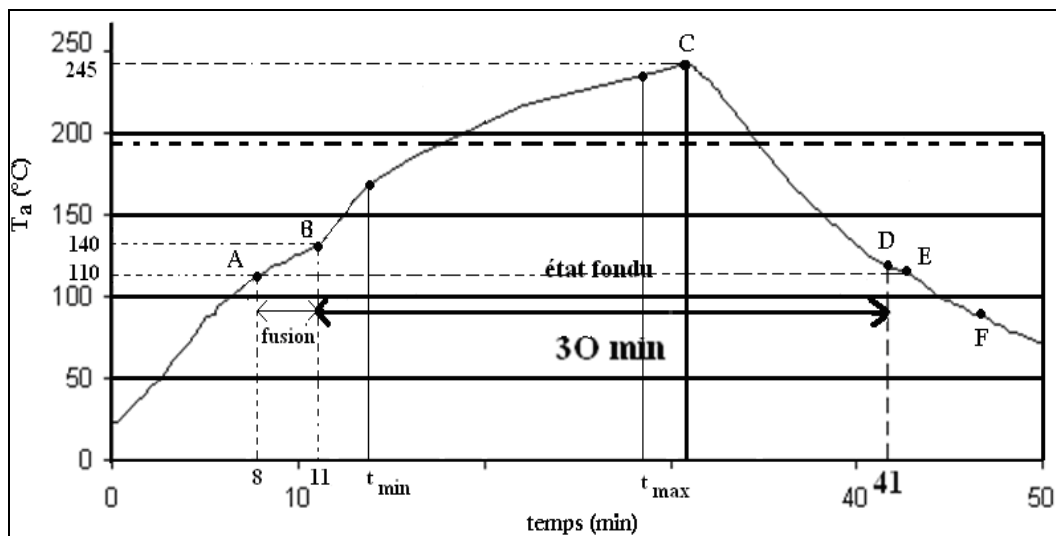


Figure I.2: Diagramme température-temps (T-t) d'un PP fourni par « icopolymères »

#### I.1.4. Comparaison entre le rotomoulage et les autres procédés

Pour indiquer la place du rotomoulage dans l'industrie de la plasturgie, il est intéressant de comparer ce procédé avec les autres techniques utilisées pour la fabrication des pièces analogues. Ainsi, dans le tableau I.1 [2], le rotomoulage est comparé avec l'extrusion soufflage et le thermoformage.

Tableau I.1: Comparaison entre le rotomoulage, le thermoformage et l'extrusion-soufflage

| Caractéristique   | Soufflage            | Thermoformage                    | Rotomoulage                      |
|---|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Volume de la pièce (cm <sup>3</sup> )   | 10 à 10 <sup>6</sup> | 1 à 10 <sup>6</sup>              | 10 à 10 <sup>8</sup>             |
| Forme de la matière   | Granulé<br>/poudre   | feuille                          | Poudre/liquide                   |
| Coût de la préparation du polymère pour le procédé                              | Nul                  | Jusqu'à 100 % du produit initial | Jusqu'à 100 % du produit initial |
| La réalisation des pièces en polymère chargé est-elle possible ?                | Oui                  | Oui                              | Oui (difficile)                  |
| Prix du moule   | Élevé                | Moyen                            | Moyen                            |
| L'épaisseur de la pièce est-elle homogène ?                                     | Non                  | Non                              | Epaisseur uniforme possible      |
| L'utilisation directe des inserts métalliques dans le moule est-elle possible ? | Oui                  | Non                              | Oui                              |
| Orientation du matériau dans la pièce   | Élevée               | Très élevée                      | Pas d'orientation                |
| Contrainte résiduelle dans la pièce   | Moyenne              | Forte                            | Faible                           |

Le rotomoulage est un procédé plus compétitif pour la réalisation de corps creux volumineux. Lors de la transformation, le polymère ne subit pas d'orientation ; les performances mécaniques du produit seront fonction de l'épaisseur.

### I.1.5. Rotomoulage des pièces multicouches

Il est actuellement courant que les pièces rotomoulées soient constituées de plus d'une couche de polymères différents en vue de combiner leurs propriétés dans un même matériau ; comme par exemple, associer les meilleures caractéristiques des polymères de structure à des polymères barrières [11].

Le rotomoulage des pièces multicouches est une opération très délicate. Il dépend de différents paramètres tels que [2]:

- La température ; car, les points de fusion et/ou les températures de transitions vitreuses diffèrent d'un polymère à l'autre;
- Les masses molaires moyennes et la densité des nœuds d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires caractérisant chaque polymère;



- La miscibilité ou la compatibilité des deux polymères juxtaposés;
- La tension superficielle entre les grains de poudre de polymères coexistant dans le milieu.

Le procédé est, en général, plus facile si la température de fusion du polymère I (couche externe) est supérieure à celle du polymère II (couche interne); car au moment du rotomoulage de ce dernier, le premier reste à l'état solide. De cette façon, on va favoriser une répartition homogène de la deuxième couche sur la surface du polymère I. Par contre, l'adhérence entre les deux polymères serait moins bonne [2].

En revanche, si on inverse la situation, les deux matériaux seront à l'état liquide au moment du rotomoulage du deuxième polymère. Dans ce cas de figure, la viscosité des deux matériaux, la tension superficielle, la constante de diffusion et le degré de compatibilité d'un polymère dans l'autre, constitueront les paramètres clés [2].

### **I.1.6. Limites du procédé de rotomoulage par voie fondue**

Comme n'importe quel procédé de mise en forme, le rotomoulage présente aussi des inconvénients dont les principaux sont:

- La surface interne d'une pièce rotomoulée est formée par un écoulement à surface libre du polymère fondu, ce qui rend le contrôle de l'épaisseur difficile. De plus, le retrait autorisé par la nature du procédé influe sur la stabilité dimensionnelle de la pièce.
- Le procédé n'est pas convenable pour la production massive des pièces de petite taille car le temps de cycle est assez important, dans ce cas le rotomoulage est remplacé par le soudage.
- Le choix du matériau est limité (95% Polyéthylène [7]) en comparaison avec les autres procédés de mise en forme.
- Le prix des matériaux est relativement élevé car il faut les microniser afin d'obtenir de la poudre.
- Le temps de cycle est important en comparaison avec les autres procédés (15 à 40 min par cycle), d'où la faible cadence de production observée. Ainsi, pour les matériaux présentant des températures de fusion élevées, les rotomouleurs sont confrontés à une dégradation thermique, a priori hétérogène, qui peut engendrer une fragilisation des pièces. Le rotomoulage réactif peut, dans certaines conditions, pallier ces limitations et permettre la synthèse in situ d'une couche de polymère lors de la mise en œuvre tout en réduisant le temps de cycle.

## I.2. Le procédé de rotomoulage réactif

### I.2.1. Généralités

On vise à réaliser, dans ce cas, la synthèse du polymère en même temps que sa mise en forme [12-15].

Ce procédé consiste à injecter un système réactif peu visqueux ( $<1\text{Pa.s}$ ) dans un moule préalablement chauffé (figure I-3). La polymérisation se fait alors au cours du cycle de rotomoulage.

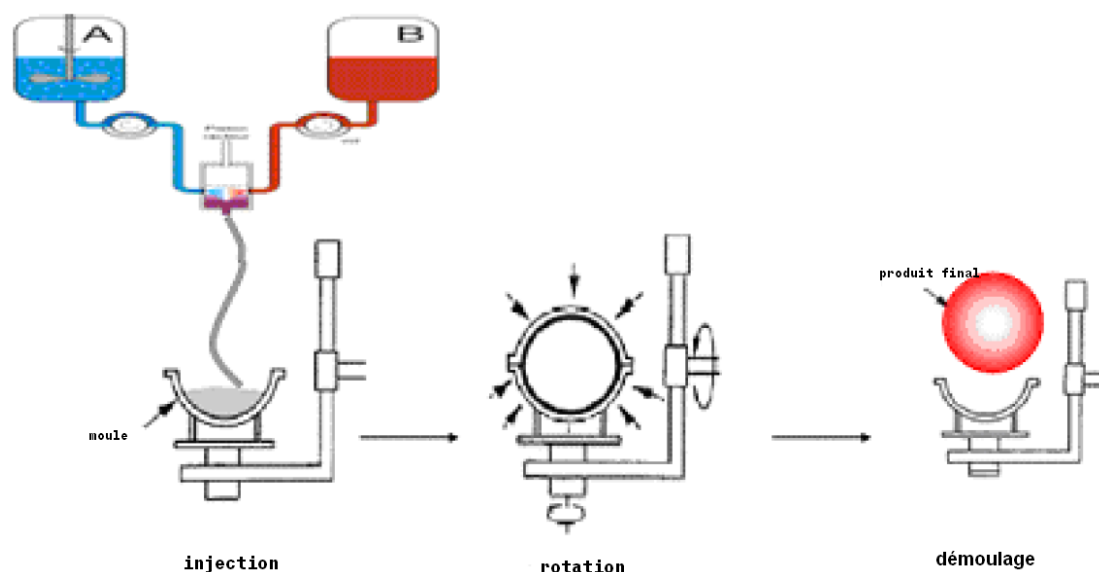


Figure I.3: Illustration du procédé de rotomoulage réactif

La polymérisation au cours du procédé met en jeu un couplage fort entre différents phénomènes physico-chimiques (figure I.4). L'effet de la réaction sur le procédé se présente comme suit :

1. La réaction entraîne une modification du champ thermique lorsqu'il s'agit d'une réaction exothermique. Cette conséquence est d'autant plus importante que les pièces sont épaisses.
2. L'augmentation de la masse molaire au cours de la polymérisation entraîne un accroissement de la viscosité du milieu. Comme la viscosité dépend à la fois de la température ( $T$ ) et de l'avancement ( $x$ ) de la réaction (i.e.  $\eta = f(T; x)$ ), elle va constituer, de ce fait, le principal paramètre du procédé.
3. La cristallisation, dans le cas d'un polymère thermoplastique, correspond à un état au delà duquel l'écoulement n'est plus possible.

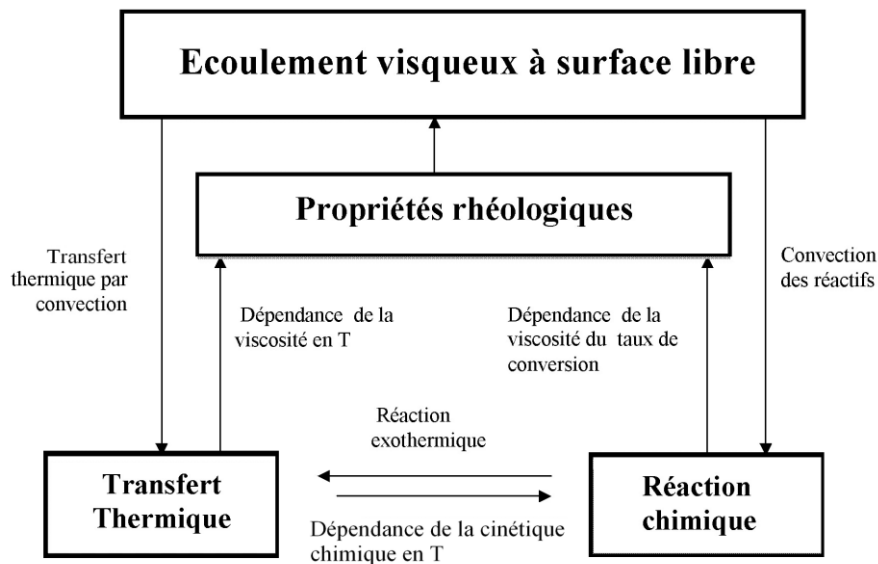


Figure I.4: Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage réactif

Dans ce cas, l'étape de solidification est assurée par la cristallisation qui fige la forme de la pièce. Le démoulage peut être réalisé sans passer forcément par une étape de refroidissement, ce qui permet d'optimiser le temps de cycle et rend le procédé plus économique, du point de vue énergétique.

### I.2.2. Paramètres influençant le rotomoulage réactif

L'écoulement de polymère à surface libre dépend de plusieurs paramètres dont certains sont propres au procédé lui-même tels que [16-17]:

- La vitesse de rotation qui est souvent faible ( $1 < w < 19$  tr/min).
- La conductivité thermique du matériau constitutif du moule.
- La température appliquée et le cycle thermique [ $T = f(t)$ ] ainsi que la géométrie du moule.

D'autres paramètres sont propres aux matériaux utilisés tels que :

- La viscosité, la densité du liquide et la tension de surface.
- L'exothermie de la réaction de polymérisation

### I.2.3. Les étapes d'écoulement au cours du cycle

Pour une vitesse de rotation donnée, plusieurs régimes d'écoulement (figure I-5) peuvent être observés, en fonction de la viscosité ( $\eta$ ) du fluide. Ainsi, si  $\eta$  est très faible, le fluide reste au fond du moule sous forme de « Flaque » et seulement une mince couche se répartit contre la paroi interne du moule (figure I-5 (a)). Si le polymère est assez fluide, le moule en tournant peut entraîner une quantité importante du fluide mais sous l'effet de la gravité, des cascades peuvent se former (figure I-5 (b)). Pour une viscosité  $\eta$  plus importante, l'épaisseur obtenue n'est pas très homogène (figure I-5 (c)). Enfin, pour une viscosité  $\eta$  limite assez élevée, le fluide s'écoule à une vitesse conforme à celle imposée par la rotation du moule (figure I-5 (d)).

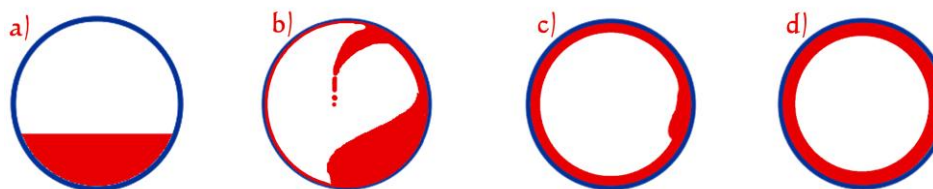


Figure I.5: Phases d'écoulement au cours du rotomoulage : a) « flaque », b) cascades, c) écoulement rotationnel, d) phase de rotation solide

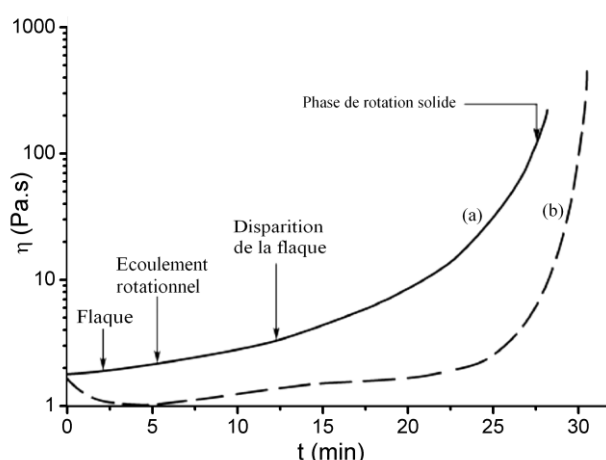


Figure I.6: Différents régimes d'écoulement au cours de la variation de la viscosité [18] : profil idéal (a) et liquide réactif typique (b)

La courbe de variation de la viscosité en fonction du temps qui traduit les quatre phases d'écoulement que nous venons de décrire, est présentée sur la figure I.6 [18]. Ainsi, la connaissance de l'évolution de la viscosité du mélange réactif, au cours du cycle, paraît d'une importance cruciale ; en effet, il faut que le procédé soit achevé avant la solidification où la viscosité tend vers l'infini.

### I.3. Conclusion

Les travaux de recherche qui se sont intéressés au rotomoulage réactif sont peu nombreux. Le problème majeur de ce procédé est la maîtrise du cycle thermique. En conséquence, le contrôle de la viscosité du système réactif au cours de cycle de rotomoulage est un outil très efficace pour lever cette limitation. La compréhension du procédé passe par la prise en compte de l'étude rhéocinétique basée sur les mécanismes réactionnels.

Le système réactif choisi dans notre étude est constitué par « les lactames ». Celles-ci, occupent une place particulière du fait de leurs applications multiples en tant que matériaux de structure ou de surface. Elles présentent un large intervalle de réactivités et un choix varié de type de catalyseurs/activateurs. En particulier, les systèmes à base de caprolactame peuvent présenter une température de transition vitreuse élevée aux environs de 50 °C; elles ont aussi une excellente stabilité thermique et une bonne résistance aux produits chimiques. La variation de la viscosité au cours de leur polymérisation est étroitement liée au mécanisme réactionnel entre les réactifs. De ce fait, le mécanisme de la réaction de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame constituera l'objet de la deuxième partie de cette étude bibliographique.

## II. Polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame par ouverture de cycle

### II.1. Introduction

Le PA6 a été synthétisé pour la première fois par IG Farben Industry en 1938 à partir de l' $\epsilon$ -caprolactame (CL). Tout comme le polyamide 6,6 qui est plus communément appelé nylon, les premiers PA6 ont été synthétisés par polycondensation. La polymérisation du CL passe par une très lente transformation de ce dernier en acide aminocaproïque suivie de la polyaddition. Bien que ce procédé de synthèse soit encore très utilisé aujourd'hui, il présente néanmoins quelques inconvénients notamment des temps de réaction très longs (jusqu'à une dizaine d'heures), des pressions importantes (10 à 15 bars) et l'utilisation d'un vide poussé afin d'éliminer l'eau produite par la polyaddition.

Depuis quelques décennies, une autre voie de synthèse du PA6, basée sur un mécanisme de polymérisation anionique, a été développée. La polymérisation anionique est beaucoup plus rapide (jusqu'à quelques dizaines de minutes) et permet l'obtention de polyamides avec des masses molaires et des taux de cristallinité plus grands que ceux obtenus par polycondensation. La polymérisation anionique des lactames est donc bien adaptée

aux différents procédés de fabrication tels que le RIM (Reaction Injection Molding) [19-20], le RRIM (Reinforced Reaction Injection Molding) [21-22], SRIM (Structural Reaction Injection Molding) [22-23], le RIP (Reaction Injection Pultrusion) [24-25] et le moulage par centrifugation [26-27] ou par rotation [14, 28].

## II.2. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame

Ce type de synthèse est connu depuis quelques années, mais peu utilisé dans l'industrie. En effet, la chimie de cette polymérisation est très complexe et les mécanismes la régissant ne sont pas encore clairement établis. De plus les polymérisations anioniques sont réputées être très sensibles à la présence d'hydrogènes labiles ( $H_2O$ ,  $-OH$  etc.) ainsi qu'à l'oxygène de l'air [29-34]. Les sites actifs, permettant cette polymérisation, sont des atomes porteurs de charges négatives hautement réactives dues à la basicité de ces composés. Ces sites actifs sont très friands d'hydrogènes facilement captables et possédants une électropositivité marquée.

La vitesse de polymérisation dépend de la complexation du cation de catalyseur avec l'activateur [35-37]. Plus le cation se complexera rapidement, plus ce complexe sera stable et le site actif (charge négative) sera dégagé. Ceci favorise l'attaque électrophile et accélère la polymérisation. Enfin, cette polymérisation s'amorce grâce à une base souvent très forte de type amidure [34], dont la manipulation et le stockage nécessitent des précautions contraignantes.

La polymérisation anionique par ouverture de cycle est soumise à une compétition entre la cristallisation et l'accroissement des chaînes. La cristallisation commence quand les chaînes de polymères atteignent la taille critique nécessaire au début de cristallisation. Cette compétition intervient dans la gamme des températures de synthèse ( $130^{\circ}C$  à  $170^{\circ}C$ ) [34]. Elle dépend de la température de synthèse et des concentrations en réactifs et elle influe sur la viscosité, les masses molaires du matériau final et la cinétique de la réaction.

Le système réactionnel de la polymérisation anionique du caprolactame se compose d'un catalyseur, d'un activateur et du monomère. Plusieurs systèmes sont décrits dans la littérature [34-35]. Deux d'entre eux sont fréquemment utilisés et comparés dans de nombreux travaux à savoir ceux de K. van Rijswijk [35].

## II.2.1. Système à base de caprolactamate de sodium

### II.2.1.1. Description des systèmes

Ce système (système 1) se base sur trois composants (figure I.7:), l' $\epsilon$ -caprolactame (monomère: CL), le caprolactamate de sodium (catalyseur: C10) et l'hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame (activateur : C20; diisocyanate bloqué). Il est décrit dans de nombreux travaux [34, 38, 39, 40]. Ces composants sont présents à l'état solide à la température ambiante et ils possèdent une viscosité très faible à l'état fondu (80 °C) de quelques dizaines de mPa.s, ce qui les rend aptes à être injectés et étalés sur les parois de moule de rotomoulage à basse pression.

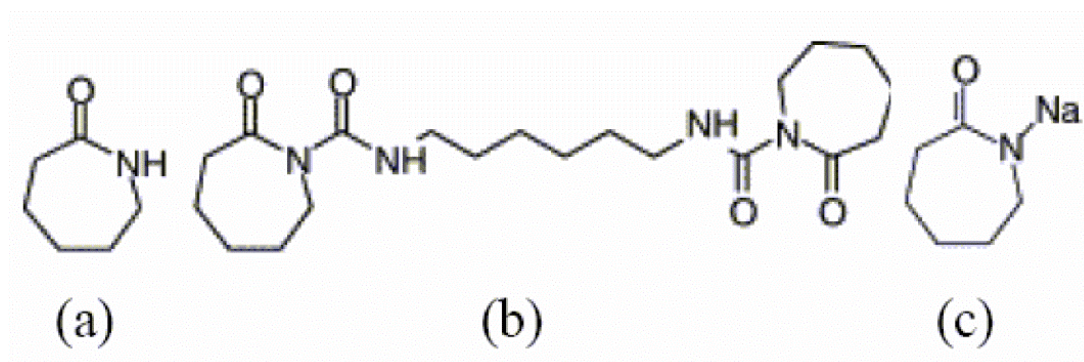


Figure I.7: (a)  $\epsilon$ -caprolactame, (b) hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame C20, (c) caprolactamate de sodium C10

Le mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame, en présence de catalyseur C10 et de l'activateur C20, a été détaillé par Cimini et al. [41] ; il décompose ce mécanisme en 2 étapes. La formation de l'anion caprolactamate par l'attaque de l'hydruide de sodium sur le caprolactame (figure I.8) est tellement rapide qu'il ne la considère pas comme étape. Cette réaction dégage du dihydrogène et est très exothermique.

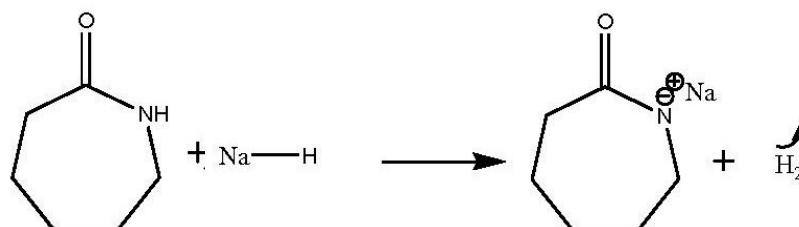


Figure I.8: Première étape : Formation de l'anion caprolactamate de sodium

La première étape serait l'attaque nucléophile de cet anion sur le carbonyle du diisocyanate bloqué. Hashimoto et al. ont montré que cette première attaque se fait sur le carbonyle endocyclique, celui-ci étant le plus réactif [42]. La seconde étape serait l'accroissement de la chaîne par le jeu de déprotonations et attaques nucléophiles. Le mécanisme de cette réaction pourrait donc être décrit comme celui présenté sur la figure I.9.

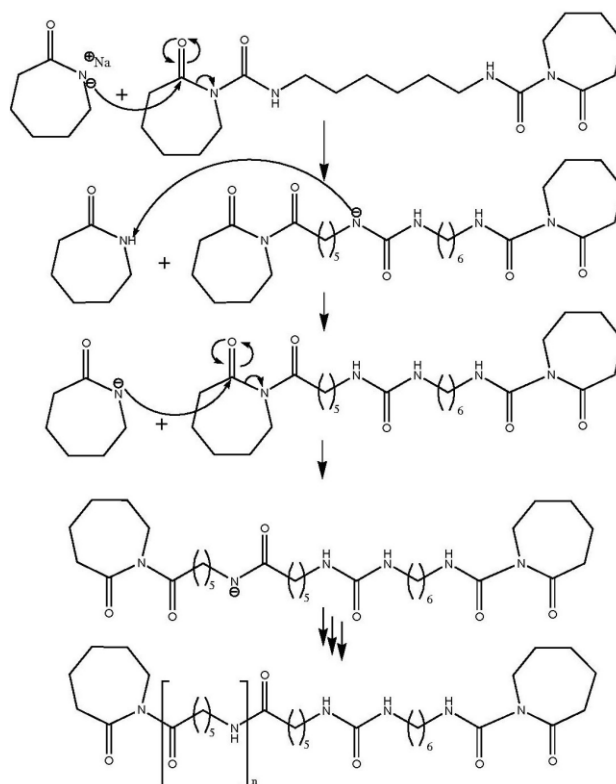


Figure I.9: Deuxième étape : Propagation de la charge et polymérisation

Van Rijswijk et al. incluent l'étape de formation du sel de caprolactamate dans celles du mécanisme [35]. Leurs travaux suggèrent un phénomène de complexation entre le cation et l'activateur (figure I.10). En effet, celle-ci faciliterait l'attaque nucléophile du caprolactamate en dissociant le complexe ionique formé par l'anion caprolactamate et le cation métallique. Ce même phénomène est décrit par Jaroslav et al. pour le système à base de caprolactamate de magnésium [37].

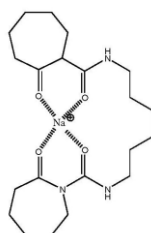


Figure I.10: Complexe dicarbamoyl/Na+.



### II.2.1.2. Limites de ce système

L'humidité est très néfaste pour cette polymérisation. En effet, la présence de protons labiles inhibe la réaction en réagissant avec le catalyseur et l'activateur. Ce phénomène engendre donc des contraintes de séchage importantes du monomère, qui est hygroscopique, afin d'atteindre les 2 ppm d'eau conseillés. La fiche technique préconise aussi de réaliser cette synthèse sous atmosphère inerte (sous azote ou argon). En plus, le système réactif possède une durée de vie à chaud de quelques dizaines de minutes avant dégradation.

## II.2.2. Système à base de caprolactamate de bromure de magnésium

### II.2.2.1. Description du système

Ce système (système 2) se compose de l' $\epsilon$ -caprolactame (monomère) et de l'hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame (activateur) et de caprolactame de bromure de magnésium (catalyseur) (figure I.11).

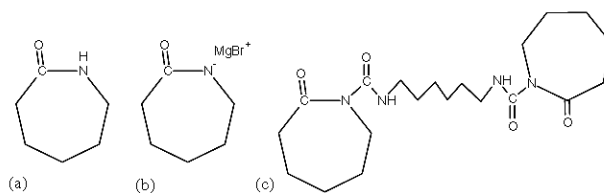


Figure I.11: (a)  $\epsilon$ -caprolactame, (b) l'hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame (C20), (c) caprolactam magnesium bromide (C1)

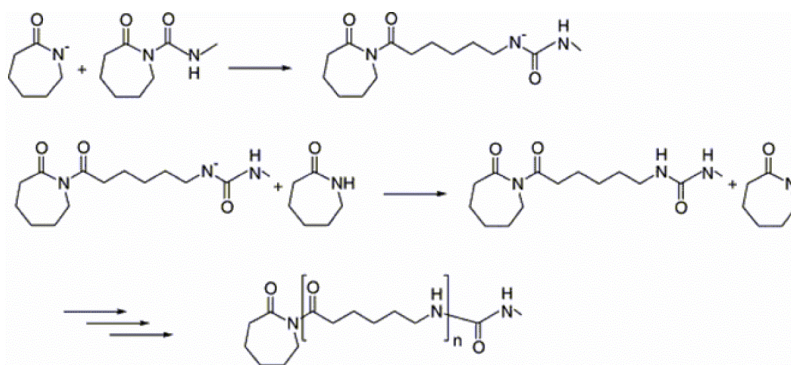


Figure I.12: Mécanisme de la polymérisation anionique par ouverture de cycle appliqué au système 2

Le mécanisme de polymérisation est bien décrit d'une façon générale par Van Rijswijk et al [43] (figure I.12) mais, les détails (espèces formées, réversibilité de certaines étapes) ne sont pas encore très bien connus. Il existe selon la littérature des équilibres entre différentes

espèces qui rendent l'étude du mécanisme réactionnel complexe. Ces mécanismes se basent sur le même principe que pour le système précédemment décrit. Il s'agit en effet dans un premier temps de la formation du sel de caprolactamate de magnésium. Il s'ensuit l'attaque nucléophile de l'anion sur le carbonyle endocyclique de l'activateur, comme l'ont indiqué Hashimoto et al. dans leurs travaux [42]. En utilisant ce système le taux de cristallinité obtenu varie entre 30 et 40% pour les températures comprises entre 140°C et 170°C.

Le taux de cristallisation d'un polyamide varie de ~5 à ~40% dans les cas extrêmes [44]. Aux alentours de 150°C, on obtient des propriétés mécaniques optimales aux faibles déformations. En revanche, la cristallisation sera plus lente à une température supérieure à 150°C. Ainsi, la réaction génère des chaînes plus longues et un taux de cristallisation plus faible [45].

#### II.2.2.2. Limites du système

Ce système est moins sensible à l'eau que celui à base de caprolactamate de sodium [47]. Le polyamide obtenu a tendance à absorber de l'eau (jusqu'à 10% en masse) [47-48]. L'eau joue le rôle de plastifiant du polymère final obtenu.

La deuxième limitation vient de la forte basicité de catalyseur. On doit, de plus, conserver cette basicité pour mener à bien la polymérisation. Cela entraîne l'utilisation de matériels résistants à la corrosion et donc beaucoup plus onéreux.

La troisième limitation de ce système vient de l'utilisation de magnésium, métal pouvant être toxique pour l'homme à forte dose. Cependant, on peut surmonter cette limitation par l'utilisation de matériel de sécurité adapté ainsi que par l'utilisation de petites quantités de ce produit. De plus, des précautions importantes devront être prises lors de la manipulation.

### II.3. Paramètres influençant la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame et leurs effets sur les propriétés finales des polymères synthétisés

#### II.3.1. Influence du système catalyseur-activateur

La combinaison catalyseur- activateur a une influence directe sur la vitesse de réaction. Cette influence peut être expliquée par le fait que la vitesse de dissociation, et donc l'activité du catalyseur diminue avec la taille croissante du cation. Ceci est dû à une ionisation potentielle décroissante et une mobilité restreinte. Une autre façon de générer des anions par la formation d'un complexe entre l'activateur et le cation du catalyseur [44, 94,

50]. Toutefois, les combinaisons d'activateur-catalyseur ne sont pas toutes capables de former un complexe. Si aucun complexe n'est formé, les anions vont être générés en petites quantités en raison de la dissociation, de sorte que la vitesse de réaction reste faible [35].

Dans la plupart des travaux de recherche présentés, une concentration équivalente molaire de catalyseur et d'activateur a été utilisée [51]. Etant donné que chaque site actif peut attaquer un anion catalyseur, Malkin et al. [52] suggèrent que la concentration de l'activateur  $[A]$  soit égale à  $[C] / N$ , où  $[C]$  est la concentration du catalyseur, et  $N$  est la fonctionnalité de l'activateur.

Dans leurs travaux, Van Rijswijk et al. Comparent les deux systèmes précédemment cités. Ils relient la dépendance de la cinétique des polymérisations et des taux de conversion au choix des systèmes réactifs [35].

Sur la figure I.13, on observe que certains couples (activateurs + catalyseurs) donnent lieu à des temps de polymérisation très élevés ( $< 5$  min). C'est le cas des couples (Activator0 (N-acétylcaprolactame) + C1) et de (C20 + C10) ; alors que d'autres donnent lieu à des temps plus faibles (de 10 à 20 min), c'est le cas des couples (Activator0 + C10) et (C20 + C1).

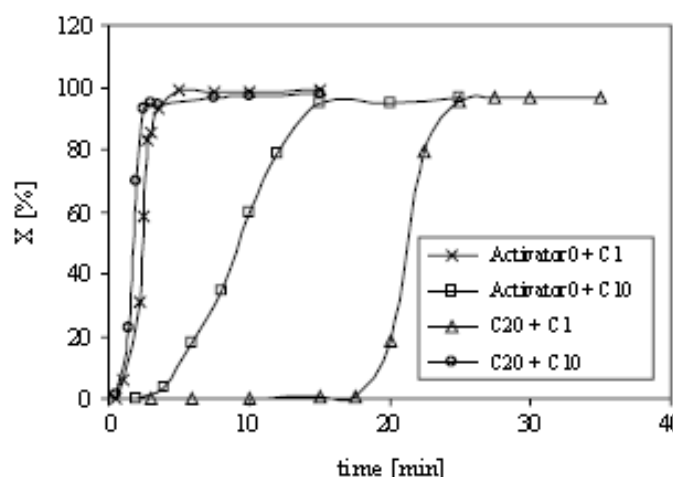


Figure I.13: Influence de la nature du système réactif sur la conversion et la cinétique de polymérisation anionique par ouverture de cycle de l'ε-caprolactame à 150°C [35]

L'explication de ce phénomène réside dans la formation de complexes entre le métal de catalyseur et l'activateur. Le tableau I.2 recense les différentes combinaisons pour la formation de tels complexes. Ces résultats montrent que lorsqu'il y a formation d'un complexe, la cinétique de polymérisation est plus rapide que lorsqu'il n'y a pas de formation ou qu'elle advient tardivement (cas de «C20 + C1»). La figure I.13 montre également que la conversion est faiblement affectée par le choix du couple activateur+catalyseur. En effet, elle reste située entre 96 et 100%, quel que soit le couple choisi.

Cette étude nous montre qu'il est possible d'adapter la chimie au procédé visé dans le choix et la détermination des paramètres de mise en œuvre à savoir ceux du procédé de rotomoulage réactif dans notre cas. En effet, on choisira un couple « activateur+catalyseur » en fonction de l'existence d'une période d'induction qui correspond au remplissage du moule avant le démarrage de la réaction avec un temps de polymérisation et donc un temps de cycle réduit.

Tableau I.2: Formation de complexe entre activateur et le cation métallique de catalyseur en fonction des systèmes [35]

| Catalyseurs \<br>Activateurs                       | Caprolactamate de sodium(C10)   | Bromure de<br>caprolactame      |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| N-acétylcaprolactame<br>(Activator0)               | Pas de formation de<br>complexe | Formation d'un<br>complexe      |
| Hexaméthylène 1-6<br>Dicarbamoylcaprolactame (C20) | Formation d'un complexe         | Pas de formation de<br>complexe |

### II.3.2. Influence des concentrations en réactif sur la cinétique et les masses molaires

D'après les travaux de Van Rijswijk et al., plus on augmente la quantité d'activateur C20 et de catalyseur C1, plus la réaction est rapide (figure I.14) [35]. On peut également moduler la vitesse de cette réaction en jouant sur les quantités de l'un ou l'autre de ces réactifs. Cependant, plus on augmente les concentrations de ces deux composés, moins la conversion finale est importante (figure I.15) ; cependant elle reste supérieure à 96%.

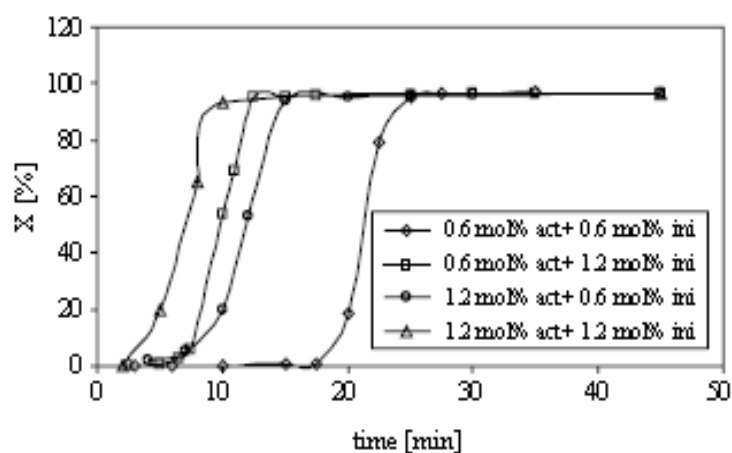


Figure I.14: Vitesse de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C20+ C1 à 150°C [35]

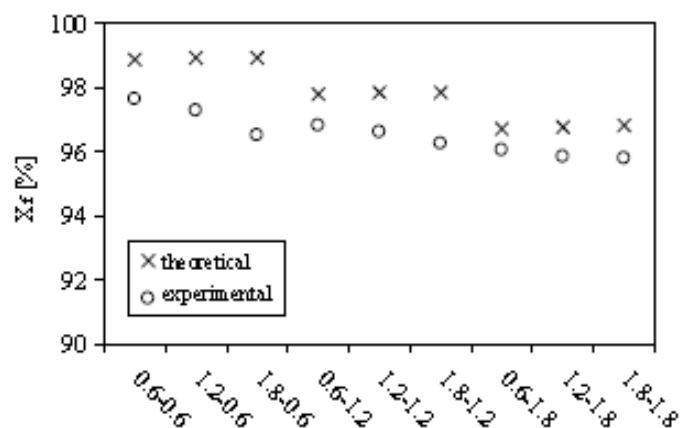


Figure I.15: Conversion finale de la réaction en fonction de différentes concentrations du système C1+C20 à 150°C [35]

### II.3.3. Influence de la température initiale de polymérisation

La température de polymérisation est parmi les paramètres les plus importants du procédé de rotomoulage. Elle a une forte influence sur la polymérisation et le processus de cristallisation ; aussi, elle agit sur la conversion du monomère, la masse molaire, la cristallinité et les propriétés mécaniques en traction. Rijswijk et al [43] ont étudié l'influence de la température de polymérisation sur la plupart de ces propriétés.

#### II.3.3.1. Influence de la température de polymérisation sur la conversion, le taux de cristallinité et la masse molaire

D'après les travaux de Van Rijswijk et al., la température à laquelle on effectue la polymérisation a une grande influence sur les propriétés finales du polymère [43]. En effet, si on se place à des températures différentes, de 130 à 180°C, on peut obtenir des taux de cristallinité allant de 30 à 50% et donc influencer les propriétés finales du matériau (figure I.15). Pour réaliser leurs synthèses, ils ont utilisé une machine spécialement conçue pour l'étude de ces systèmes. Il s'agit d'une unité de mélange appelée « Mini Mixing Unit 'MMU-TU Delft' (Bronk Industrial, NL). Elle se compose de deux cuves chauffantes reliées à une pompe qui aboutit à un unique mélangeur statique. Ces cuves peuvent être mises sous vide et sous courant d'azote. Un mélange monomère/activateur dans une cuve et un mélange monomère/catalyseur dans l'autre cuve sont fondus à 110°C. Ces deux mélanges sont dégazés pendant 15 min sous une pression de 100 mbar. La figure I.16 représente la machine et le moule en acier inoxydable, utilisés pour ces expériences.



Figure I.16: Machine et moule utilisés par Van Rijswij et al [35]

La température de polymérisation possède une influence sur de nombreux facteurs. Le premier est la cinétique de polymérisation. La figure I.17 nous montre que plus la température est élevée plus la réaction est rapide dans le cas du système C1-C20. A 160°C, la réaction atteint une conversion d'environ 95% au bout d'à peu près 10 min ; alors qu'à 140°C, cette même réaction met un peu plus de 20 min avant d'atteindre le même taux de conversion.

La figure I.17, permet d'observer également la présence de deux étapes. La première est lente, de 0 à 10% de conversion ; elle est mise à profit pour l'infusion du système dans le moule et le mouillage du renfort. La seconde, de 10 à 98% de conversion, elle est qualifiée d'étape de « cuisson » et favorise la réaction du système.

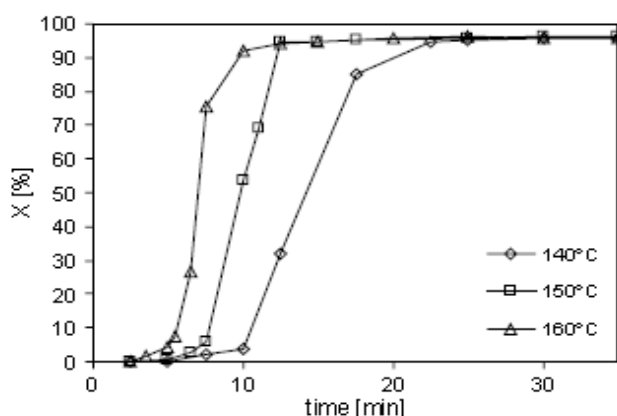


Figure I.17: Variation du taux de conversion en fonction du temps aux différentes températures pour le système C1-C20 [43]

Le second paramètre sensible à la température est le taux de cristallinité et la température de fusion du polyamide-6 résultant du système 1 C1/C20. Comme l'indique la figure I.18, plus la température de synthèse est élevée, plus le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion du PA-6 sont faibles. En effet, pour une réaction effectuée à 140°C, les valeurs du taux de cristallinité ( $X_c$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) sont respectivement de l'ordre de 42,2% et 218°C. En revanche, pour une synthèse à 170°C, ces valeurs diminuent pour atteindre un ordre de grandeur respectivement de 33% et 214°C.

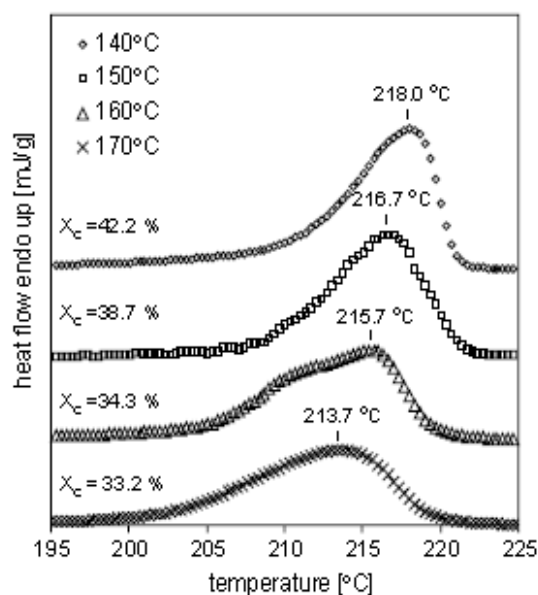


Figure I.18: Taux de cristallinité et température de fusion obtenus aux différentes températures de polymérisation pour le système : C1-C20 [43]

Aux températures de polymérisations élevées, l'agitation thermique et le taux de ramification des chaînes de polymère sont trop importants. Les points de ramification perturbent la formation des cristaux et réduisent le degré de cristallinité [57]. Aux basses températures, les groupes réactifs peuvent être piégés à l'intérieur de la croissance des cristaux avant qu'ils ne puissent polymériser. Rijswijk et al. [43] ont trouvé que la polymérisation à des températures situées entre 145 et 150°C, permet d'obtenir la plus forte fraction cristalline.

La masse molaire, à son tour, est influencée par la température. La figure I.19 représente l'évolution de la masse moyenne viscosimétrique du PA-6 en fonction de la température de synthèse. On observe une augmentation des masses lorsqu'on accroît la température. Ceci est expliqué par le phénomène de branchement.

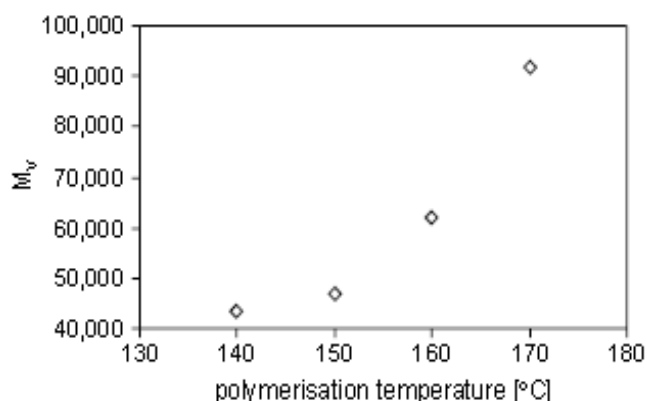


Figure I.19: Masse moyenne viscosimétrique en fonction de la température de synthèse pour le système : C1-C20 [43]

### II.3.3.2. Influence de la température de polymérisation sur les propriétés mécaniques en traction

Il est considéré que, pour la plupart des polymères semi-cristallins, les propriétés mécaniques des pièces fabriquées sont essentiellement régies par les degrés aussi bien de cristallinité que de conversion, et non pas par le degré de ramification ou le  $M_{WD}$ . Par conséquent, une diminution du module de Young et de la résistance à la traction est à prévoir avec l'augmentation de la température de polymérisation qui est en corrélation avec la décroissance du degré de cristallinité [34]. Cependant, une diminution de la température de polymérisation génère un taux de cristallisation très élevé, qui va provoquer le piégeage de monomères dans les cristaux. Ce phénomène entraîne une réduction en même temps de la structure du polymère que de la conversion finale des monomères ; il en résulte ainsi de moins bonnes performances mécaniques comme le montre la figure I.20.

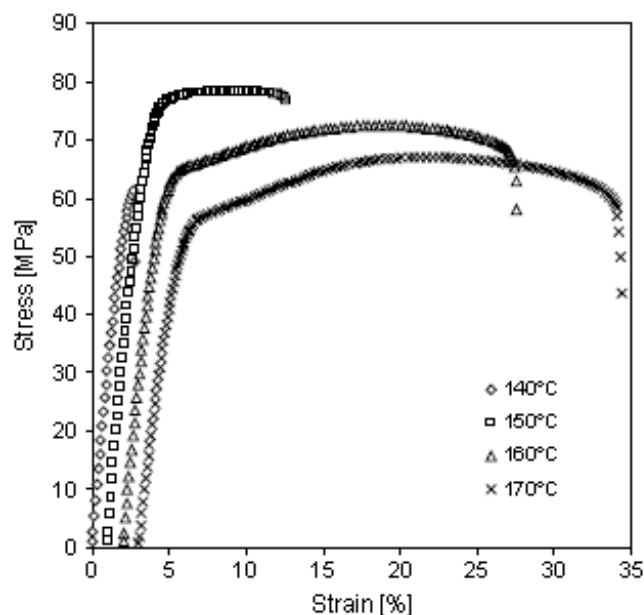


Figure I.20: Courbes contrainte-déformation d'un PA-6 polymérisé à plusieurs températures [43]

### II.3.3.3. Influence de la température de polymérisation sur la création de vide

Il y a deux causes principales qui conduisent à la création de vide pendant le processus de polymérisation du PA6 : (i) l'azote dissous dans le CL [58] et (ii) l'ébullition de CL. Toutefois, la quantité d'azote dissoute n'augmente que très légèrement avec l'élévation de la température de polymérisation. De ce fait, l'effet de l'ébullition du CL devient plus opérant avec l'augmentation de température.



### II.3.4. Influence de polymérisation environnement

Il est connu que toute polymérisation anionique est sensible à l'humidité, à l'oxygène et au dioxyde de carbone [59] ; ces éléments peuvent réagir avec les anions libres et désactiver le système de catalyseur lors de la polymérisation. Il a été recommandé que La polymérisation anionique du caprolactame (PACL) utilisé doit être anhydre et sans oxygène [35]. En effet, l'eau présente dans le système réactif au cours de la polymérisation diminue la concentration des anions lactame et participe également à l'hydrolyse des N-acyl-centres [60].

### II.4. Cinétique de polymérisation et de cristallisation de l' $\epsilon$ -caprolactame

L'effet de la température a été étudié par Udipi et al [34] qui ont montré que la variation de la température initiale de polymérisation influe sur les enthalpies ( $\Delta H$ ) de polymérisation et de cristallisation. Ainsi la figure I.21 montre que si la température initiale de polymérisation augmente, le taux de cristallinité diminue jusqu'à disparaître à 157°C.

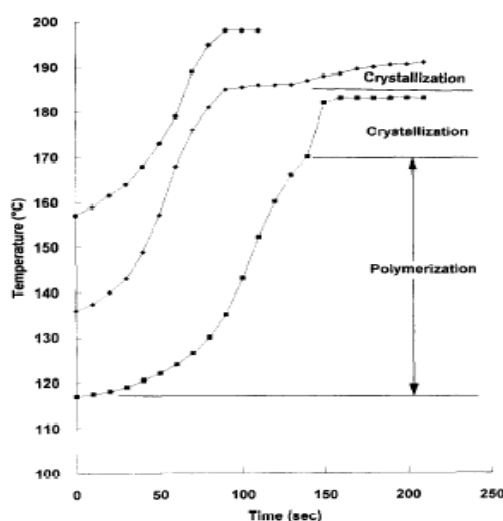


Figure I.21: Conversion adiabatique du PA6 [34]

La PACL se compose de réactions exothermiques et des processus de cristallisation. Ce procédé de polymérisation a une chimie complexe [61-63] et est constitué de plusieurs réactions réversibles et irréversibles. De plus, beaucoup de réactions secondaires ont été signalées ; celles-ci se produisent lors de la polymérisation, en particulier aux températures plus élevées [61].

La cristallisation peut avoir lieu soit au cours, soit après la polymérisation ; ceci, en fonction du couple (catalyseur-activateur) et de la température initiale de polymérisation. Par conséquent, l'accroissement de la température peut s'accomplir dans deux étapes ; la première au cours de la polymérisation exothermique et la deuxième montée pendant la réaction exothermique de cristallisation (voir figure I.21).

## **II.5. Caractérisation et propriétés des polymères PA6**

Les propriétés finales, du polymère synthétisé, sont parmi les interrogations les plus évoquées par le fabricant de la pièce. Pour des applications spécifiques, les fabricants doivent varier les paramètres du procédé afin de répondre aux demandes du client. Comme nous l'avons signalé plus haut, ceci peut être réalisé en utilisant les conditions appropriées de polymérisation. Les paramètres les plus importants qui contrôlent les propriétés finales du polymère PA6 sont la masse molaire, le taux de cristallinité et le degré final de conversion du monomère.

### **II.5.1. Propriétés de PA6**

#### **II.5.1.1. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques du PA6 en traction, en compression, en flexion, la résistance aux chocs et la résistance au cisaillement ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux [64]. Ces propriétés sont influencées par trois ensembles de facteurs qui se subdivisent comme suit : (i) les facteurs importants e.g.  $M_w$ , la teneur en humidité, la cristallinité et l'orientation; (ii) les facteurs de l'environnement e.g. la température et l'humidité relative, (iii) les facteurs de stress.

#### **II.5.1.2. Résistance chimique**

Les polyamides ont une bonne résistance chimique, à l'exception des acides et des alcools qui peuvent causer l'hydrolyse. L'effet des produits chimiques sur les PA augmente avec la température. Cet effet peut être dû à la réaction de produits chimiques avec les groupes fonctionnels du polymère ou à la diffusion du fluide dans le polymère, ou aux deux à la fois.

La cristallinité du PA a une forte influence sur la diffusion et l'interaction des produits chimiques avec le polymère. En général, l'augmentation de la cristallinité des PA entraîne aussi bien une réduction des interactions qu'un abaissement du taux de diffusion des substances chimiques. Cependant, la perméabilité des PA augmente avec la teneur en humidité contenue dans le polymère ; ceci, en raison de l'augmentation de la mobilité de chaîne notamment dans la phase amorphe du matériau [65].

### **II.5.2. Influence du taux de conversion de monomères sur les propriétés**

L'augmentation de la concentration en monomères résiduels provoque d'importantes réductions des viscosités, mais aussi de la température de fusion du polymère. Ceci est dû au fait que la mobilité des chaînes augmente ; de plus, la perturbation du réseau cristallin sera favorisée [66].

### **II.5.3. Influence de la masse molaire sur les propriétés**

En règle générale, les propriétés des polymères dépendent principalement de leur masse molaire moyenne en nombre ( $M_w$ ). Il sera donc important d'établir la corrélation entre la structure et les propriétés notamment mécaniques du matériau [67]. La masse molaire ( $M_w$ ) a une influence aussi sur l'amortissement mécaniques et la capacité du matériau à absorber de l'énergie [65]. Dans la gamme des  $M_w$  faibles, le polymère peut présenter une certaine souplesse. En général des caractéristiques mécaniques telles que la rigidité par exemple dépendent étroitement de  $M_w$ , mais cette relation est fortement affectée par les enchevêtrements inter-chaînes.

### **II.5.4. Cristallinité**

Typiquement, les polyamides commencent à cristalliser lors du refroidissement de 20 à 30°C en dessous de leur  $T_m$ . Aux températures proches de  $T_m$  le taux de cristallisation est lent et des sphérolites de grande taille peuvent être obtenus. A des températures bien en dessous de  $T_m$  la cristallisation devient plus rapide mais les sphérolites formés sont de plus petites tailles.

Dans les polyamides à forte densité de groupes amides, l'histoire thermique a plus d'effet sur la vitesse de cristallisation au cours du refroidissement ; en effet, certaines liaisons

hydrogènes persistent même à l'état fondu et seront à l'origine d'une nucléation efficace des sites. L'influence du temps de résidence à l'état fondu sur la cinétique de cristallisation a été étudiée pour le PA6 ; il a été constaté que le chauffage isotherme au-dessus de  $T_m$  peut éliminer de manière irréversible tous les noyaux [68]. De plus, les résultats des études menées sur la cristallisation des PA6 sont difficiles à comparer, car pour le même échantillon, il s'est avéré que la nucléation présente des mécanismes distincts ; cela est dû à la difficulté de séparer la nucléation de la croissance, notamment dans le cas d'une cristallisation rapide.

### II.5.5. Influence de cristallinité sur les propriétés

Certaines propriétés des polymères dépendent fortement de la structure cristalline ou la morphologie. Pour obtenir des polymères présentant un module d'élasticité élevé, il est préférable d'avoir un matériau hautement cristallin [69]. Avec l'augmentation du module et de la limite d'élasticité, il s'ensuit une réduction de l'allongement à la rupture, malgré l'accroissement de la cristallinité. Les propriétés mécaniques du PA6 sont essentiellement fonctions des degrés aussi bien de cristallinité que de conversion et, avec une moindre proportion, du degré de ramification ou de  $M_w$  [43]. Il a été mis en évidence que les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des polymères cristallins dépendent de la morphologie, de la structure cristalline et du degré de cristallinité [70]. Tuzum a remarqué que la résistance à la traction [71], la dureté et l'allongement à la rupture diminuent régulièrement avec l'augmentation du rapport (catalyseur / activateur) ; ceci, en raison de son effet sur la variation de  $M_w$ .

### II.6. Conclusion

En conclusion, de nombreux paramètres influent sur la réaction de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame ; notamment le choix des concentrations et des combinaisons (catalyseur-activateur), la température de polymérisation et l'environnement. Les principaux objectifs de ce travail est d'optimiser les conditions de polymérisation en corrélation avec le procédé de rotomoulage réactif de PA6 et les propriétés recherchés.

### III. Nanocomposites PA6 / montmorillonites

#### III.1. Introduction

Les nanocomposites à base d'argile et de PA6 connaissent un très fort développement depuis qu'Okada et al. [72] ont obtenu des propriétés très intéressantes en dispersant la montmorillonite dans le polyamide 6. Depuis, les études sur le sujet se sont multipliées aussi bien avec des matrices thermoplastiques que thermodurcissables. Nous allons dresser ci-après des résultats et des conclusions qui émanent de la littérature afin d'explicitier les orientations de notre étude. Les argiles en feuillets sont composées, comme leur nom l'indique, d'une multitude de feuillets rigides superposés les uns sur les autres.

En 1993 [73,74], une équipe japonaise a préparé, pour la première fois, un nanocomposite (NC) PA6/MMT, par polymérisation in situ du CL en présence de MMT. Depuis, plusieurs méthodes de fabrication comprenant entre autres l'extrusion réactive ont été mises au point pour obtenir des NC à matrice polymère et renforts d'argiles en feuillets. De nos jours, plusieurs NC à matrice polymère et à renforts d'argiles en feuillets sont en phase de commercialisation dans le domaine de l'emballage grâce à la faible perméabilité aux gaz induite par l'argile [75, 76]

Dans le but d'étudier la faisabilité du rotomoulage de nanocomposite PA6/argile par voie réactive, nous présentons dans cette synthèse bibliographique les étapes clefs nécessaires à la fabrication des nanocomposites. Ce suivi de l'élaboration des nanocomposites se fera depuis la modification organophile de l'argile jusqu'aux propriétés généralement attendues pour ces matériaux ; ceci, en passant par les procédés de mise en œuvre utilisés et évidemment par les études réalisées sur la dispersion des argiles organophiles en milieu organique.

Néanmoins, il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, de nous intéresser au matériau de départ, à savoir la montmorillonite. Ainsi, nous allons présenter la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la montmorillonite au sein de cette famille de minéraux. La connaissance des caractéristiques intrinsèques de la montmorillonite et de ses propriétés en milieu aqueux doit nous aider à appréhender son comportement lors de sa dispersion dans les mélanges réactifs.

### III.2. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite

Parmi les argiles en feuillets, on peut citer les phyllosilicates, les smectites ou encore les MMT. Sur ces trois argiles, la MMT est de loin l'argile en feuillets la plus utilisée en tant que renfort dans les matériaux polymères. Les montmorillonites dont la composition chimique  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_3 + (2-x)\text{Mg}_2 + x(\text{OH})_2]$ , dépend du gisement dont elle a été extraite, possèdent les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates[75] ; c'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés en particulier à ces argiles.

#### III.2.1. Structure de la montmorillonite :

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle: en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat, comme schématisé sur la figure I.22 [76].

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2:1 est représentée sur la figure I.23. On voit bien que chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

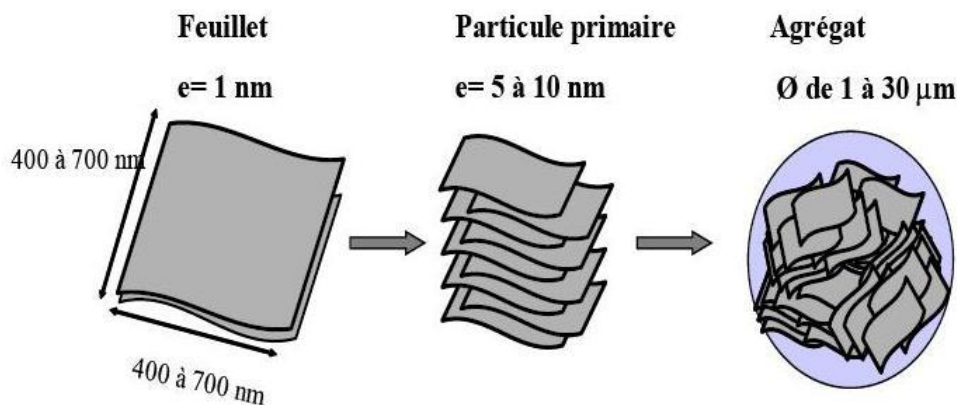


Figure I.22: Organisation multi-échelle de la montmorillonite

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu. Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (cf. figure I.23). Aussi, la présence de ces

cations dans cet endroit, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [81]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuille, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic,  $d_{001}$ , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires.

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30  $\mu\text{m}$ ), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

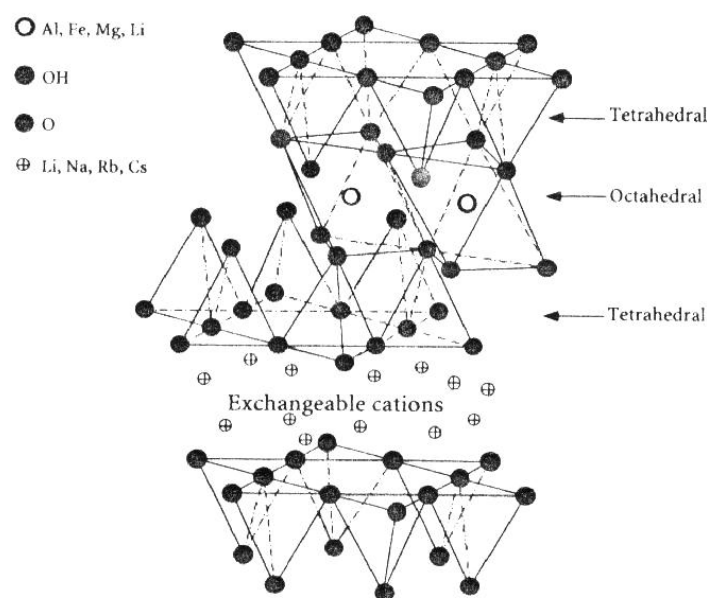


Figure I.23: Structure typique des phyllosilicates 2:1, dont fait partie la montmorillonite [80]

### III.2.2. Modifications de surfaces des phyllosilicates

La présence des cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de modifier cette propriété si nous voulons disperser la montmorillonite dans une matrice polymère. En effet, comme le rappellent Hu et al [81] cette modification tend à résoudre le problème de l'incompatibilité à l'interface polymère /silicate puisque les feuillets sont rendus plus organophiles.

### III.3. Voies d'élaboration de nanocomposites lamellaires polyamide6/ montmorillonite organophile

Les techniques adoptées pour incorporer la montmorillonite au polymère sont nombreuses. La polymérisation in-situ par intercalation de monomères dans les galeries interfoliaires et le procédé par voie fondue représentent les deux principales techniques utilisées pour l'élaboration de nanocomposites PA6 / argile (figure I.24).

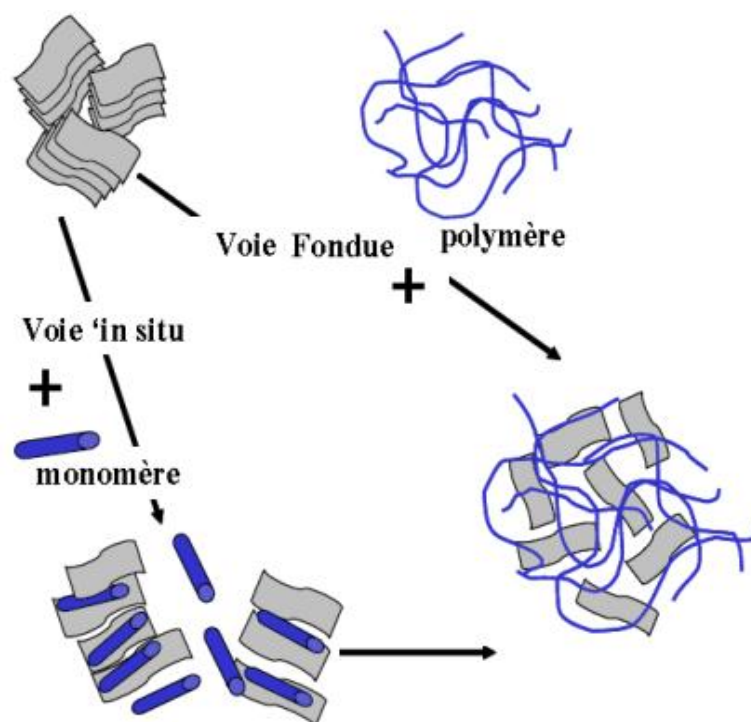


Figure I.24: les principales modes de réalisation des nanocomposites PA6/montmorillonite

#### III.3.1. Polymérisation in situ

Cette méthode est employée dans le cas de nanocomposites thermoplastiques depuis la découverte de ces matériaux au début des années 90. En effet, Usuki et al. [82] ont synthétisé les premiers nanocomposites polymère/argile en utilisant cette procédure. Le gonflement par l' $\epsilon$ -caprolactame de montmorillonites modifiées par des ions alkylammonium (porteurs de fonctions acides qui catalysent l'ouverture du cycle de l' $\epsilon$ -caprolactame) permet d'obtenir des nanocomposites polyamide/montmorillonite exfoliés après polymérisation in situ de ces monomères. Ils démontrent également l'importance de la longueur de la chaîne carbonée de l'ion modifiant sur le gonflement de l'argile avant polymérisation [83].



Ainsi, Okada *et al* [84] ont élaboré un nanocomposite polyamide 6 après dispersion d'une argile modifiée par l'acide 12-aminolaurique dans le monomère  $\varepsilon$ -caprolactame. Après une étape de dispersion, la réaction de synthèse classique du polyamide 6 a été réalisée.

Depuis, de nombreux nanocomposites thermoplastiques ont été synthétisés par polymérisation in situ suivant des méthodes plus ou moins proches de celles proposées par Usuki [82] et Kojima [85]. C'est à partir du gonflement de la montmorillonite organophile, dans les monomères ou dans un solvant, qu'a lieu la réaction de polymérisation.

### III.3.2. Procédé par voie fondue

Dans le cas du procédé par voie fondue, le polymère est directement mélangé à hautes températures avec l'argile modifiée. Une modification préalable de l'argile permet de rendre l'argile organophile. Les chaînes de polymère pénètrent ainsi entre les feuillets d'argile et permettent d'obtenir une répartition des renforts sensiblement identique à celle de la polymérisation in situ. Par ce procédé, les interactions entre les chaînes de polymère et les plaquettes d'argile sont moins fortes que dans le cas de la polymérisation in situ.

## III. 4. Evaluation de la dispersion d'argile

Deux techniques sont couramment utilisées conjointement ; il s'agit de la diffraction des Rayons X et de la microscopie électronique en transmission. La rhéologie est également une technique possible mais moins utilisée.

### III. 4 .1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (figure I.25). En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg,  $2d_{001}\sin(\Theta) = n\lambda$ , donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice. En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière ; de ce fait, il n'y a plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie réellement exfoliée, la distance interfeuillets peut devenir trop importante par rapport aux limites imposées par l'appareillage, en pratique pour  $2\Theta < 1^\circ$  soit quand  $d_{001} > 5\text{nm}$ .

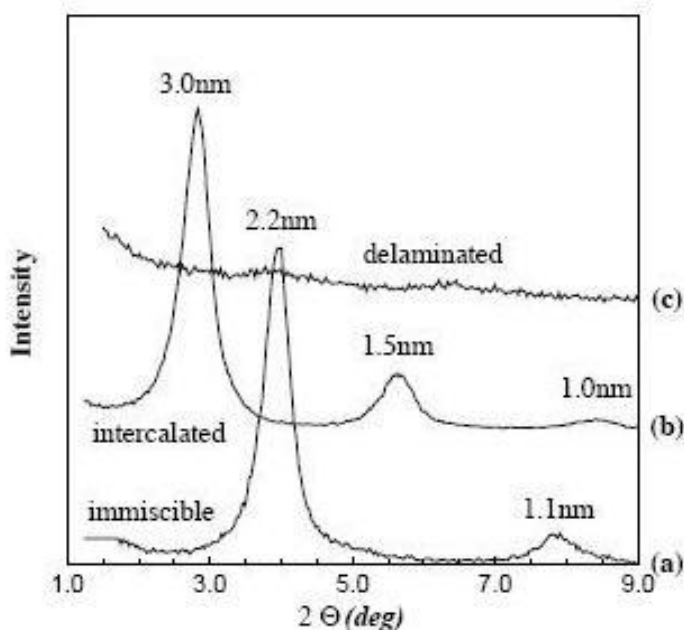


Figure I.25: Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X :(a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [86]

### III. 4 .2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie présente l'avantage de donner une image directe de la répartition de l'argile. Cette technique est d'ailleurs très utile lorsque le pic de diffraction disparaît en RX. En effet, lorsque le pic de diffraction caractéristique des plans (001) de l'argile n'est plus visible, l'argile est soit parfaitement exfoliée soit intercalée avec une période supérieure à 4 nm.

Cependant, la microscopie a également ses limites et nécessite de nombreuses images pour obtenir une vision globale du matériau. Un exemple de micrographies de nanocomposites PA6/argile est donné à la figure I.26 [87]. Les auteurs utilisent ici deux alkylammoniums différents (l'un comporte deux groupements méthyle et deux chaînes alkyle de 18 carbones (M2 (HT)2-95) et l'autre comporte trois méthyles et une chaîne alkyle (M3 (HT)1). La diffraction des rayons X des nanocomposites à base de Montmorillonite modifiée par le premier surfactant indique un système intercalé comme en témoigne la micrographie (c). A l'opposé, l'absence de pic de diffraction avec l'emploi de l'autre surfactant révèle une structure exfoliée (micrographie (b)).

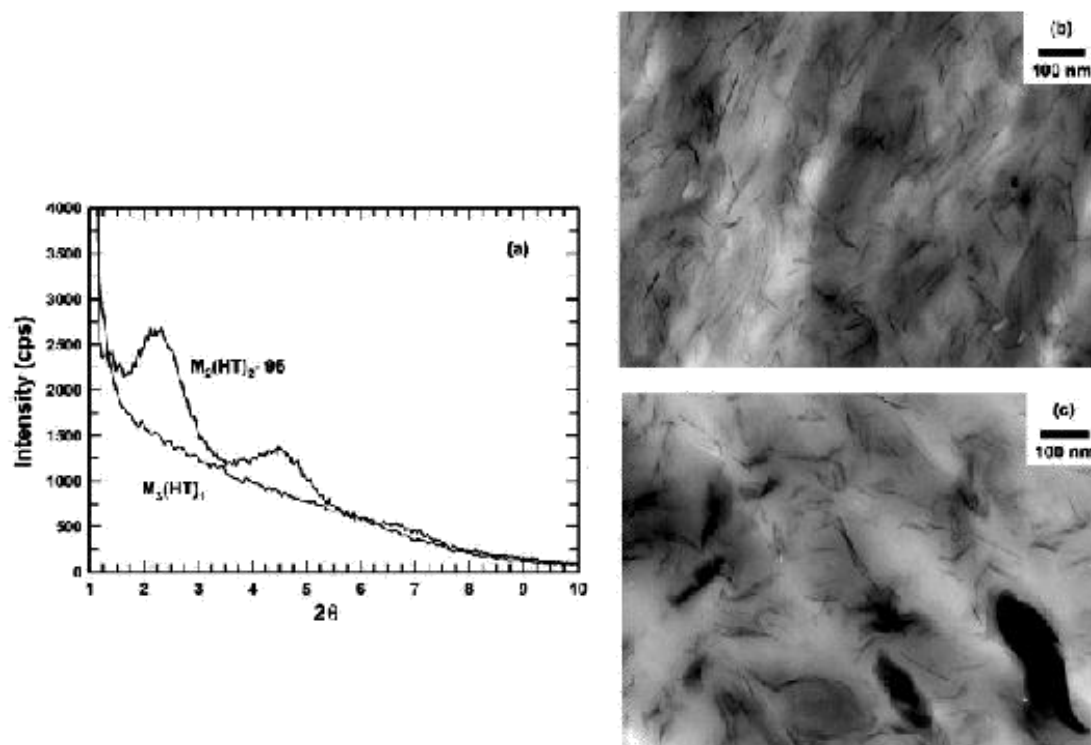


Figure I.26: Correspondance entre diffractogrammes (a) et micrographies en transmission de deux nanocomposites PA6/argile. (b) Argile modifiée par M3 (HT)1. (c) Argile modifiée par M2 (HT)2-95 [87]

### III. 4 .3. Suivi du comportement rhéologique

Des mesures rhéologiques en régime dynamique peuvent nous renseigner sur l'état de dispersion de l'argile. Par exemple, la pente de l'évolution du module de cisaillement  $G'$  aux faibles fréquences de sollicitation est en général de 2 pour des polymères thermoplastiques fondus. Toutefois, lorsque l'argile est finement dispersée, les interactions entre les chaînes de polymère et les plaquettes d'argile sont nombreuses ; la pente du module  $G'$  dans cette zone est alors inférieure à 2.

La figure I.27 présente des courbes obtenues dans le cas de différents nanocomposites intercalés PLA/argile [88]. Aux basses fréquences, le module augmente avec le pourcentage d'argile et les nanocomposites présentent un comportement pseudo-solide.

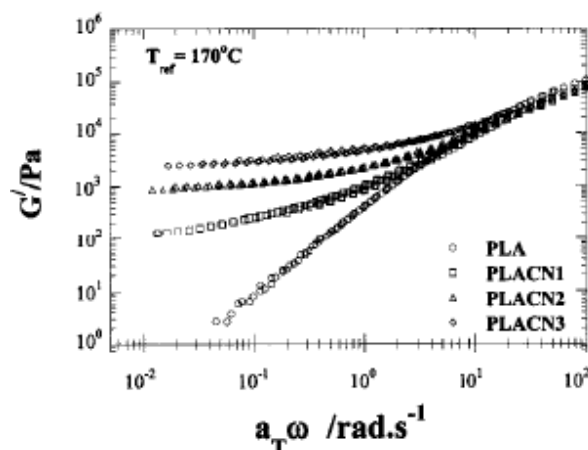


Figure I.27: Evolution du module de torsion  $G'$  en fonction de la fréquence d'oscillation à  $170^\circ\text{C}$  pour le Poly(acide lactique) (PLA) et différents nanocomposites [88]

### III.5. Morphologies obtenues

La première entreprise qui a commercialisé les nanocomposites a été Toyota avec un nouveau matériau constitué principalement d'un polyamide 6 et d'une argile du type montmorillonite. Depuis lors les composites polymères – argile peuvent être divisés en trois catégories (figure I.28):

- Micro composite commun, où l'argile joue le rôle d'une charge conventionnelle.
- Nanocomposite intercalé formé par une insertion régulière du polymère entre les feuillets de l'argile.
- Nanocomposite exfolié dans lequel les feuillets sont dispersés individuellement dans la matrice.

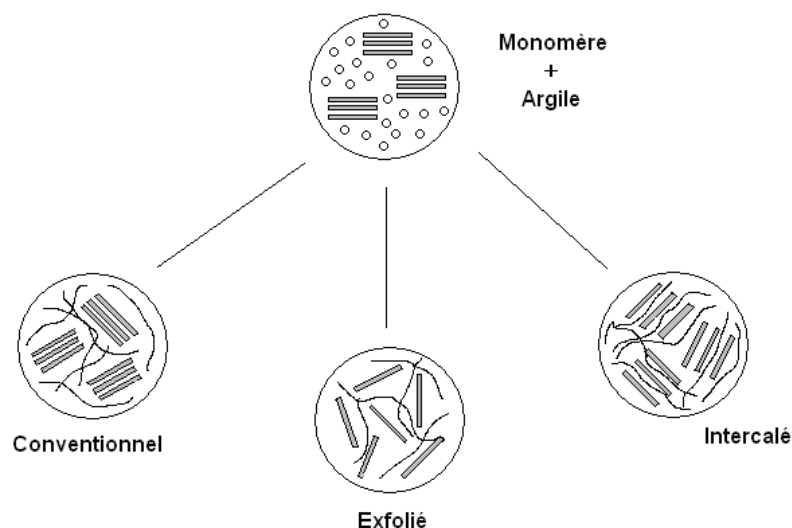


Figure I.28: Classification des nanocomposites de type polymère/argile

### III. 6. Rôle des argiles

#### III. 6.1. Influence du procédé sur les propriétés des nanocomposites

Dans une polymérisation in situ, les interactions entre les chaînes de PA6 et l'argile sont de type ionique. Dans le cas du procédé par voie fondue, il n'y a pas d'interactions ioniques mais plutôt des interactions secondaires plus faibles. Cette différence au niveau des interactions polymère-renforts n'est pas sans conséquence sur la cristallisation.

Lincoln et al. [89] se sont particulièrement penché sur le sujet. Ils ont caractérisé des échantillons à 2 et 5% de montmorillonite par polymérisation in situ, et des échantillons à 4% obtenus par voie fondue. La dispersion de l'argile est sensiblement la même pour chaque matériau avec une distance entre feuillets d'argile de l'ordre de 40-60nm. Par contre, les nanocomposites se différencient par leur structure cristalline. Les nanocomposites élaborés par polymérisation in situ possèdent des cristaux plus petits et moins ordonnés. Lincoln argumente en termes de mobilité, le fait que les chaînes attachées par des liaisons ioniques à la surface de l'argile ont plus de difficultés à venir s'incorporer lors la croissance des cristaux[89].

Tung et al. [90] tentent également de différencier les deux procédés en comparant les propriétés rhéologiques d'un PA6/argile à 3% obtenu par voie fondue et le même nanocomposite obtenu par polymérisation in situ. Ce dernier possède une viscosité du fondu plus élevé. Cependant, l'analyse morphologique indique que les structures sont certes exfoliées, mais les plaquettes sont mieux dispersées dans le cas de la polymérisation in situ.

#### III. 6.2. Cristallisation du PA6 et de nanocomposites PA6/argile

Le PA6, comme la plupart des polymères semi-cristallins, présente une cinétique de cristallisation plus faible lorsque la température à laquelle s'effectue l'isotherme augmente. Ce comportement est typique d'un processus de cristallisation gouverné par la vitesse de germination.

Wu et al. [91] utilisent un PA6 et des nanocomposites à base de Saponite, obtenus par polymérisation in situ. L'ajout de 2.5wt% de saponite permet d'accélérer la cristallisation à 199 et 203°C par rapport au PA6 pur. Par contre, à 207°C, le temps de cristallisation beaucoup plus important par rapport au PA6 pur, à 199 et 203°C. Ces observations conduisent Wu [91] à considérer une compétition entre nucléation et croissance. Aux faibles valeurs de

$T_{iso}$ , l'effet nucléant des plaquettes l'emporte et permet d'augmenter la cinétique de cristallisation. Par contre lorsque la température de l'isotherme augmente, c'est la croissance qui l'emporte. Dans ce cas, la présence d'argile réduit la mobilité des chaînes et donc la croissance des cristaux ; cet effet est d'autant plus que le taux d'argile est important. Des interprétations similaires sont proposées par Fornes et al. [92].

Du point de vue de la structure cristalline, Kyotani et al. [93] ont mis en évidence que la phase  $\alpha$  est prédominante pour des températures supérieures à 200°C alors que la phase  $\gamma$  domine pour des températures inférieures à 100°C. Aux températures intermédiaires, les deux phases cristallines coexistent. Ce phénomène est attribué à la dépendance en température des vitesses de cristallisation de chacune des phases.

### III.6.3. Propriétés mécaniques du PA6 et des nanocomposites PA6/argile

L'étude des propriétés des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires est assez complexe car elle doit prendre en compte à la fois :

- des paramètres morphologiques de la dispersion de l'argile : taille, facteur de forme, densité, homogénéité de la morphologie, quantité et orientation.
- des paramètres de cristallinité de la matrice: taux de cristallinité, nature des phases.
- des paramètres liés à la nature des interactions entre l'argile et la (les) phase(s) cristallines de la matrice : nature du compatibilisant, traitement de fonctionnalisation de l'argile et effet nucléant.

Les travaux de Toyota [83, 94] concernant des nanocomposites PA6/argile ont souligné l'intérêt de tels matériaux sur une large gamme de propriétés. Les données concernant les propriétés mécaniques sont regroupées dans le Tableau I.3. L'amélioration de la rigidité n'a pas de conséquence sur les propriétés de résistance à l'impact. La création d'une zone de polymère contraint due aux fortes interactions matrice/renfort est supposée être à l'origine de l'augmentation de module et de la température de fléchissement sous charge (HDT).

Bureau et al. [95] mesurent une augmentation du module de seulement 15% entre le PA6 et son nanocomposite à 2%. Comme les échantillons ont été obtenus par moulage par compression, on peut soupçonner une faible orientation des plaquettes à l'intérieur de l'échantillon et sans doute leur réagglomération.

Tableau I.3: Propriétés mécaniques à 23°C d'un PA6 et d'un nanocomposite PA6 à 4.7 wt% d'argile modifiée. (Les valeurs données entre parenthèses sont mesurées à 120°C) [83, 94]

| Propriétés                             | PA6       | PA6/4.7wt % |
|--|-----------|-------------|
| Contrainte à la rupture (MPa)          | 89 (27)   | 97 (32)     |
| Module de traction (GPa)               | 1.1 (0.2) | 1.9 (0.6)   |
| Module de flexion (GPa)                | 2.0 (0.3) | 4.3 (1.2)   |
| Résilience Izod (J/m)                  | 21        | 18          |
| Résilience Charpy (KJ/m <sup>2</sup> ) | 6.2       | 6.1         |
| HDT (°C)                               | 65        | 152         |

Du point de vue du comportement plastique, Gloaguen et al. [96] caractérisent des éprouvettes moulées par compression. A 23°C à l'état sec, le nanocomposite à 2% est beaucoup plus fragile que le PA6 pur, les déformations à rupture étant respectivement de 57% et 120%.

De plus, l'évolution des propriétés des nanocomposites est également fonction de la morphologie et de la dispersion de l'argile dans la matrice. Par exemple, Liu [97-98] a mis en évidence, par MET et diffraction des rayons X, l'existence d'un seuil critique à partir duquel la microstructure de nanocomposites nylon-6/montmorillonite, mise en œuvre par extrusion, passe d'un état totalement exfolié à partiellement exfolié-intercalé. Cette évolution de la microstructure a été corrélée à une amélioration linéaire du module d'Young ( $T < T_g$ ), jusqu'à des taux de charge massiques inférieurs à 10% (figure I.29).

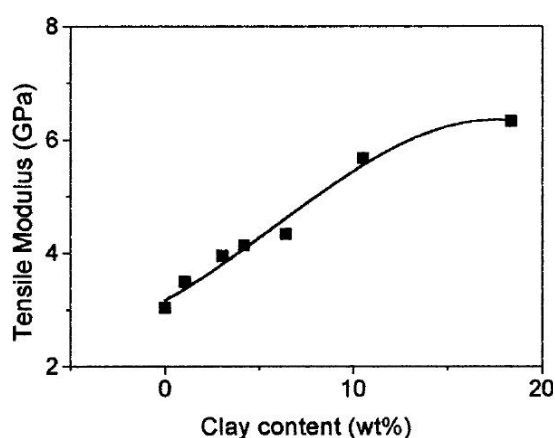


Figure I.29: Evolution du module d'Young ( $T < T_g$ ), en fonction du taux de renfort dans une matrice polyamide-6 [97]

### III.6.4. Perméabilité aux gaz

Le travail de Picard et al. [99] illustre les grandes tendances du comportement barrière du PA6 et de différents nanocomposites à base d'argile modifiée, en fonction du taux d'argile et de la nature du gaz diffusant. La figure I.30 représente la perméabilité rapportée à la valeur obtenue pour la matrice pure en fonction du taux d'argile. Quel que soit le gaz considéré, la perméabilité chute avec l'augmentation de la teneur en renforts. Le fait que la perméabilité ne dépende pas de la nature du gaz suggère que le phénomène n'est pas gouverné par les interactions gaz-argile mais bien à l'augmentation de la tortuosité du chemin diffusant en présence de plaquettes à facteur de forme élevé.

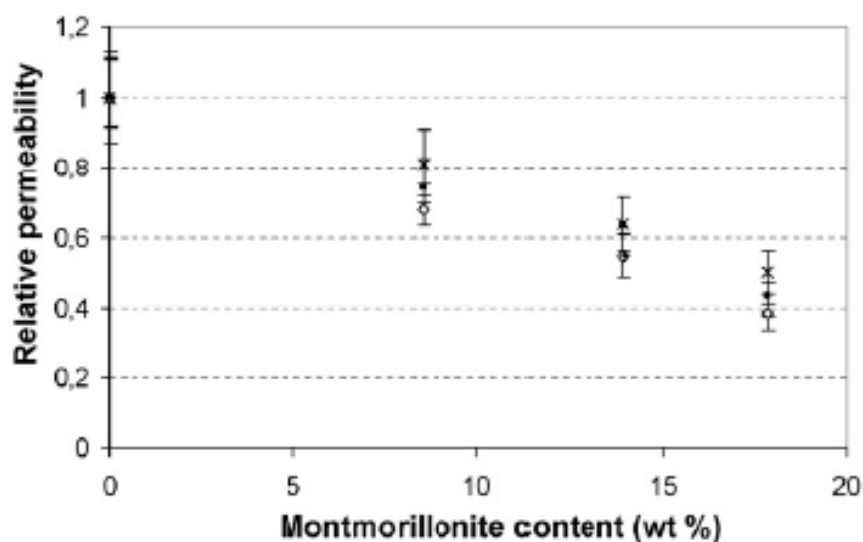


Figure I.30: Perméabilité relative de nanocomposites PA6/argile modifiée en fonction de la teneur en charge. ( $\diamond$ ) hélium, ( $\blacksquare$ ) hydrogène, ( $\times$ ) eau et ( $-$ ) oxygène [99]

### III.7. Conclusion sur les nanocomposites PA6/argile

Les nanocomposites PA6/argile sont principalement caractérisés, dans la littérature, mais ils ne sont pas étudiés pour les pièces obtenues par le procédé de rotomoulage réactif. La préparation par rotomoulage et la caractérisation de pièces PA6/ montmorillonite obtenues feront ainsi l'objet du chapitre V. Une attention particulière sera notamment prêtée au mode d'élaboration du nanocomposite à base des systèmes réactifs lactames.



## IV. Conclusion

Le rotomoulage est un procédé discontinu qui présente de nombreux avantages par rapport aux autres procédés conventionnels de mise en œuvre des thermoplastiques. Toutefois, il présente un inconvénient majeur à savoir le temps de cycle qui est long. La voie entreprise pour diminuer ce temps, consiste à procéder par rotomoulage réactif.

D'après l'étude bibliographique, il serait intéressant d'étudier le rotomoulage réactif du polyamide 6, à travers la détermination des conditions d'élaboration et des paramètres de mise en œuvre. Pour ce faire, le choix du système réactif doit être adéquat ; de plus, nous devons procéder à l'étude de l'effet de différentes concentrations et combinaison d'activateurs-catalyseurs ainsi que de la température de polymérisation. Etant donné que la rhéologie est un outil fondamental pour le contrôle de l'évolution de la réaction de polymérisation, nous allons effectuer une étude rhéocinétique sur les systèmes réactifs lactames afin d'optimiser les paramètres de mise en œuvre de rotomoulage réactif du PA6.

Nous pouvons dire que la littérature est très abondante et détaillée concernant la synthèse et les propriétés du PA-6. En ce qui concerne la synthèse du polyamide 6 par voie anionique, tous les travaux décrivent des conditions restrictives de synthèse et de stockage des constituants. En effet, l'utilisation de gaz inerte (N<sub>2</sub>) pour les synthèses, le stockage à température contrôlée (50°C) et le séchage des constituants avant utilisation, sont autant de contraintes économiques et techniques et donc des freins pour une éventuelle industrialisation. Le procédé de rotomoulage est, quant à lui, peu décrit pour son utilisation dans la production de polyamide 6. Quelques travaux se sont penchés sur le rotomoulage des liquides notamment l'équipe de Crawford [13].

Les nanocomposites PA6/argile ont été notablement caractérisés, dans la littérature. Mais, à ce jour, du moins à notre connaissance, aucun auteur ne les a encore intégrés dans la fabrication des pièces obtenues par le procédé de rotomoulage réactif ; dans cas, il serait intéressant de déterminer les conditions d'élaborations des nanocomposites par ce procédé. Il s'agit donc d'étudier la faisabilité d'élaborer des nanocomposites PA6 par voie réactive.

L'objectif de ce travail est d'adapter le procédé de rotomoulage réactif à la production des pièces en polyamide 6 et de ses nanocomposites. Ainsi, on s'est consacré à l'adaptation de l'outillage et du matériel afin de procéder au rotomoulage réactif. Nous avons apporté quelques modifications à l'outillage utilisé (machine RM « classique ») en lui conférant les spécifications techniques nécessaires à son utilisation pour le type de chimie choisi.

## Chapitre 2

### Matériaux et techniques expérimentales

#### Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I.Introduction.....</b>   | <b>42</b> |
| <b>II.Presentation des matériaux utilisés.....</b>   | <b>43</b> |
| II.1. Réactifs utilisés lors de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame ..... | 43        |
| II.2. Capron RXA1482RO HS .....  | 43        |
| II.3. Lacqtène 1020 FN 24 .....  | 44        |
| II.4. Lotader AX8840 (PE-GMA) .....  | 45        |
| II.5. Types des réactions susceptibles de se produire entre PE-GMA et PA6 .....                  | 46        |
| II.6. Nanomer I.24TL .....   | 47        |
| <b>III. Suivi de polymérisation in situ de l'<math>\epsilon</math>-caprolactame .....</b>        | <b>50</b> |
| III.1. Préparation de mélange réactionnel (monomère-catalyseur-activateur) .....                 | 50        |
| III.2. Préparation du mélange réactionnel en présence d'I.24TL .....                             | 51        |
| III.3. Nomenclature des formulations utilisées .....   | 51        |
| III.4. Suivi des réactions de polymérisation par DSC et mesures rhéologiques .....               | 52        |
| III.5. Elaboration du PA6 et des nanocomposites par rotomoulage réactif.....                     | 53        |
| III.6. Elaboration des mélanges de polymères PEGMA/CL et PE/CL par extrusion .....               | 57        |
| <b>IV. méthodes de caractérisations .....</b>  | <b>58</b> |
| IV.1 Analyse rhéologique .....   | 58        |
| IV.2. Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry) .....               | 59        |
| IV.3. Analyse viscosimétrique .....  | 59        |
| IV.4. Mesure de taux de conversion de monomères .....  | 60        |
| IV.5. Résonance magnétique nucléaire $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ .....                       | 60        |
| IV.6. Etude de la morphologie (MEB) .....  | 61        |
| IV.7. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) .....  | 61        |
| IV.8. Analyses ThermoGravimétriques .....  | 61        |
| IV.9. Etude des propriétés mécaniques en traction .....  | 62        |

## II. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les données technico-commerciales concernant les réactifs et les matériaux sur lesquels l'étude a porté, les procédures utilisées dans leurs élaborations et mise en œuvre ainsi que la nomenclature des formulations étudiées dans ce travail. Les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis l'analyse et l'étude des propriétés des matériaux produits vont être aussi exposées.

## II. Présentation des matériaux utilisés

### II.1. Réactifs utilisés lors de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame

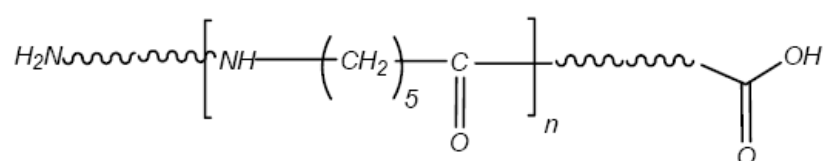
Les réactifs utilisés lors de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame (PACL) et leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau II.1. Ils sont fournis par la société Bruggemann Chemical sise en Allemagne et utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau II.1: Structure chimique des réactifs utilisés et leurs caractéristiques

| Nom                                       | Abréviation | Composition  | Température de fusion (°C) |
|---|-------------|--|----------------------------|
| $\epsilon$ -caprolactame                  | CL          | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO  | 69                         |
| Caprolactame magnésium bromide            | C1          | 10-25% Bromure (hexahydro-2H-azepin-2-onato-N) magnésium dans $\epsilon$ -caprolactame | 70                         |
| Caprolactamate de sodium                  | C10         | 17-19% de caprolactamate de sodium dans $\epsilon$ -caprolactame                       | ~60                        |
| Hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame | C20         | Diisocyanate dans $\epsilon$ -caprolactame, avec environ 17% NCO                       | >60                        |

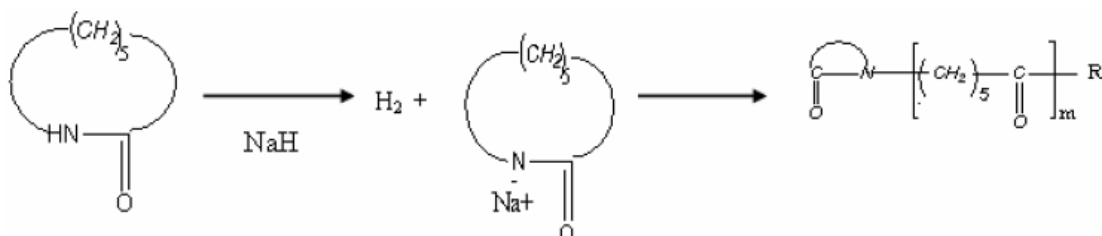
### II.2. Capron RXA1482RO HS

La formule chimique développée de ce polymère est la suivante :



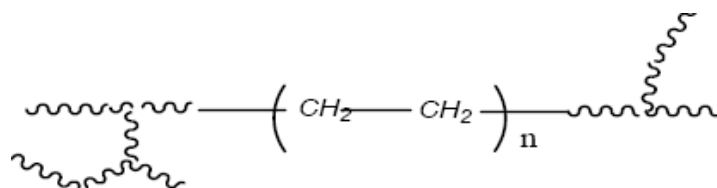
Le Capron® RXA1482RO HS est un modèle expérimental de nylon 6 stabilisé. Il a été réduit sous forme de poudre pour qu'il puisse s'appliquer dans le procédé de rotomoulage. Les pièces obtenues peuvent être de géométrie complexe. Elles présentent une rigidité et une dureté combinées à une excellente résistance à l'abrasion et aux produits chimiques tels que le pétrole et les hydrocarbures. En outre, le système de stabilisateur de chaleur prolonge la conservation de leurs propriétés aux températures élevées [100].

Les poudres de Capron sont obtenues par un processus de polymérisation anionique d'un caprolactame [101]. Un lactamate est produit en solution et en présence d'un amorceur NaH. Il peut ensuite réagir avec le caprolactame et conduire ainsi à la formation du polyamide 6 qui, étant insoluble dans le solvant, précipite :



Le degré de polymérisation et les propriétés tensioactives sont contrôlés par l'addition d'un limitateur de chaîne hydrocarbonée (R) et la neutralisation du lactamate est réalisée avec un phosphate qui est récupéré en fin de réaction.

### II.3. Lacqtène 1020 FN 24



C'est un polyéthylène basse densité radicalaire obtenu par haute pression (PEBD) [102]. Il nous servira comme une référence non réactive pour l'étude des bicouches PE/PA.

#### II.4. Lotader AX8840 (PE-GMA)

Le Lotader AX8840 est un copolymère d'éthylène (E) et de méthacrylate de glycidyle (GMA) ; ses principales caractéristiques sont représentées dans le tableau II.2.

La formule chimique du Lotader AX8840 est :

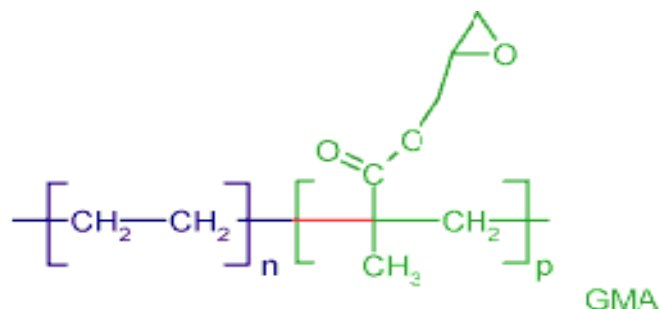


Tableau II.2: Caractéristiques du Lotader AX8840

| Caractéristiques                           | Valeurs | Unité             | Méthode de test        |
|--|---------|-------------------|------------------------|
| Indice de fluidité à chaud (190°C/2,16 kg) | 5       | g/10 min          | ASTM D 1238 / ISO 1133 |
| Pourcentage de GMA                         | 8       | %                 | Méthode ATOFINA        |
| Densité à 23°C                             | 0,94    | g/cm <sup>3</sup> | ASTM D 1505            |
| Point de fusion                            | 106     | °C                | DSC                    |
| Point de ramollissement Vicat (1kg)        | 87      | °C                | ASTM D 1525            |
| Module d'Young                             | 104     | MPa               | ASTM D 638 Type IV     |
| Contrainte à la rupture                    | 8       | MPa               | ASTM D 638 Type IV     |
| Allongement à la rupture                   | 400     | %                 | ASTM D 638 Type IV     |
| Dureté Shore D (1 seconde)                 | 50      | -                 | ASTM D 2240            |

Dans le tableau II.3, sont représentées les caractéristiques principales des polymères utilisés.

Tableau II.3: Caractéristiques des polymères utilisés

| Matière/source                  | Fonctions réactives            | $M_w$<br>(g/mol) | $I_p$ | Taux de<br>Cristallinité(%) | $T_f$<br>(°C) |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-----------------------------|---------------|
| PE (Lacqtene/ARKEMA)            | -                              | 207000           | 9.9   | 43.8                        | 114           |
| PE-GMA (Lotader AX8840 /ARKEMA) | Epoxy                          | 240000           | 10.2  | 53.7                        | 106           |
| PA6 (Capron /BASF)              | Amine et acide<br>carboxylique | 34000            | 2     | 30.9                        | 224           |

## II.5. Types des réactions susceptibles de se produire entre PE-GMA et PA6

Les matériaux Lotader/Capron présentent un système chimique déjà prêt à l'emploi. Les polymères possèdent des fonctions réactives qui vont leur permettre sans l'aide d'aucun additif d'assurer directement et in situ la copolymérisation à l'interface (figure II.1).

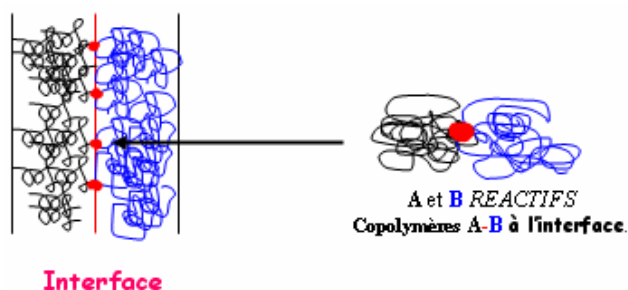


Figure II.1: Schématisation de la réaction aux interfaces entre PEGMA/PA

Un autre point intéressant réside dans la chimie complexe qui va conduire à la formation de l'interphase. La réaction considérée comme étant fondamentale est celle qui va avoir lieu entre l'amine et l'époxyde (figure II.2) ; cependant, d'autres réactions parallèles et concurrentes peuvent se développer comme celles des époxydes qui réagissent entre eux, ainsi que les fonctions COOH aux extrémités de chaînes du PA6 qui sont également réactives. Enfin les amines, et dans une moindre mesure les groupes carboxyles, sont des catalyseurs connus des réactions de polymérisations des époxydes [103].

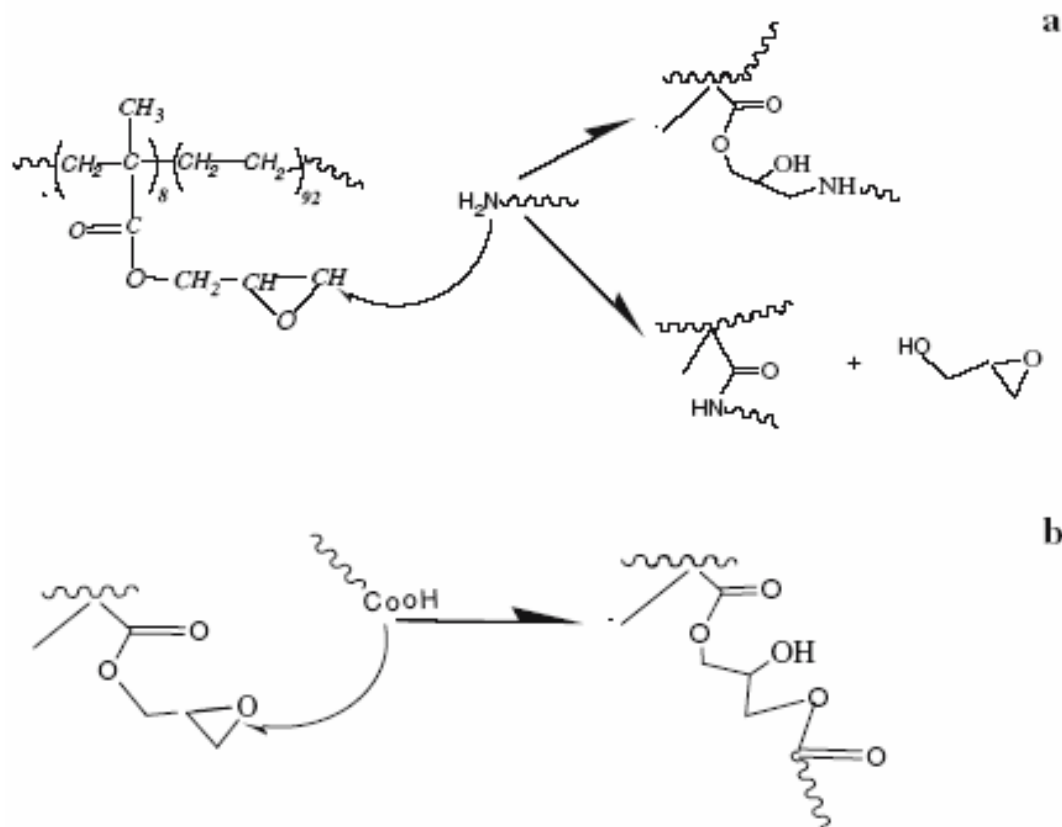


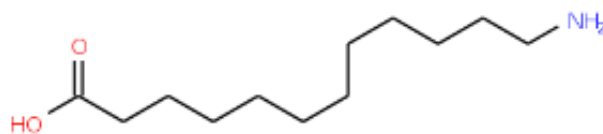
Figure II.2: Mécanisme de la réaction à l'interface du mélange PEGMA/PA6 : (a) GMA/amine, (b) GMA/acide [104]

Le rôle fondamental des extrémités de chaînes du Capron et du Lotader réside dans la création d'une interphase stable grâce à la réaction époxyde/amine (figure II.2). En effet, même aux températures élevées, les fonctions époxydes peuvent réticuler fortement par catalyse thermique ; celles résiduelles réagiraient avec le polyamide (extrémités COOH et NH<sub>2</sub>) créant ainsi cette interphase avec des espèces greffées PA-g-Lotader®.

## II.6. Nanomer I.24TL

Le Nanomer I.24TL (12-Aminododecanoic acide montmorillonite modifié (ADA-MONT)) est une argile lamellaire minérale fournie par la société Nanocor China. Elle appartient à la famille de la montmorillonite modifiée ; celle-ci est spécifiquement formulée pour qu'elle se disperse facilement dans le monomère  $\epsilon$ -caprolactame.

L'ion modifiant du Nanomer I.24TL a pour formule chimique:  $C_{12}H_{25}NO_2$



Ces montmorillonites seront notées ADA-MONT afin de bien garder en tête la nature de l'ion interfoliaire. Elles servent comme intermédiaires comptabilisants entre la charge et le polymère au cours de la polymérisation in situ du polyamide 6. Ainsi, les nanocharges ADA-MONT vont améliorer les propriétés mécaniques et barrières du matériau.

La figure II.3 illustre le processus réactionnel d'élaboration in situ des nanocomposites PA6 par polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame en présence d'I.24TL. Par ailleurs, des analyses thermogravimétriques permettent de différencier la partie organique de la partie inorganique d'une montmorillonite lors d'une montée en température sous atmosphère inerte. La figure II.4 montre la courbe de perte de masse de la ADA-MONT et la courbe dérivée de celle-ci lors d'une montée en température à la vitesse de 10°C/min sous Argon.

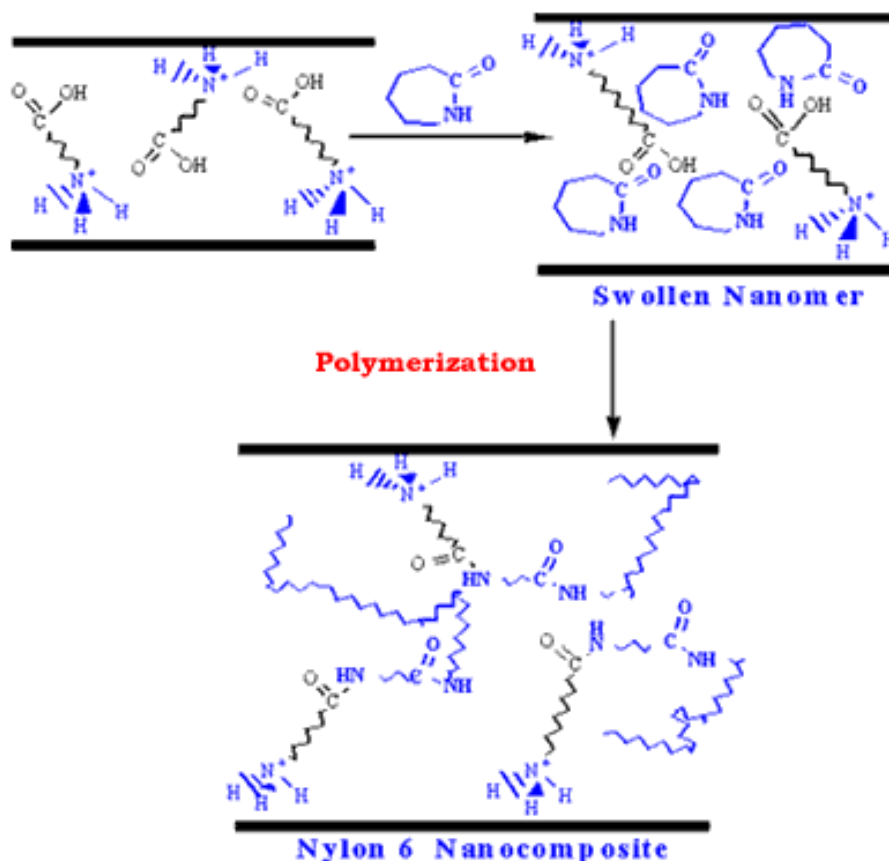


Figure II.3: Nanocomposite Nylon 6 élaboré par polymérisation in situ avec l'ADA-MONT (Nanomer ® I.24TL)



Sur un thermogramme ATG, la courbe dérivée de la masse par rapport à la température permet de mieux visualiser les départs de composés volatils. Ainsi, sur la figure II.4, on observe un premier départ aux températures inférieures à 100°C ; il s'agit du départ de l'eau présente dans la MMT-ADA puisque celle-ci n'a pas été séchée avant la mesure. Aussi, on note la dégradation des feuillets au delà de 500°C ; les pertes de masse à des températures intermédiaires entre 100 et 500°C sont également observées ; il s'agit de la dégradation des ions interfoliaires de l'acide 12-Aminododécanoïque ADA modifiant la montmorillonite.

De précédentes études au laboratoire ont montré que les charges après séchage préalable, réabsorbent l'eau dès qu'elles sont de nouveau en contact avec l'air ambiant. Dans notre étude, nous nous abstenons d'une étape de séchage préalable à toute utilisation de nanocharges.

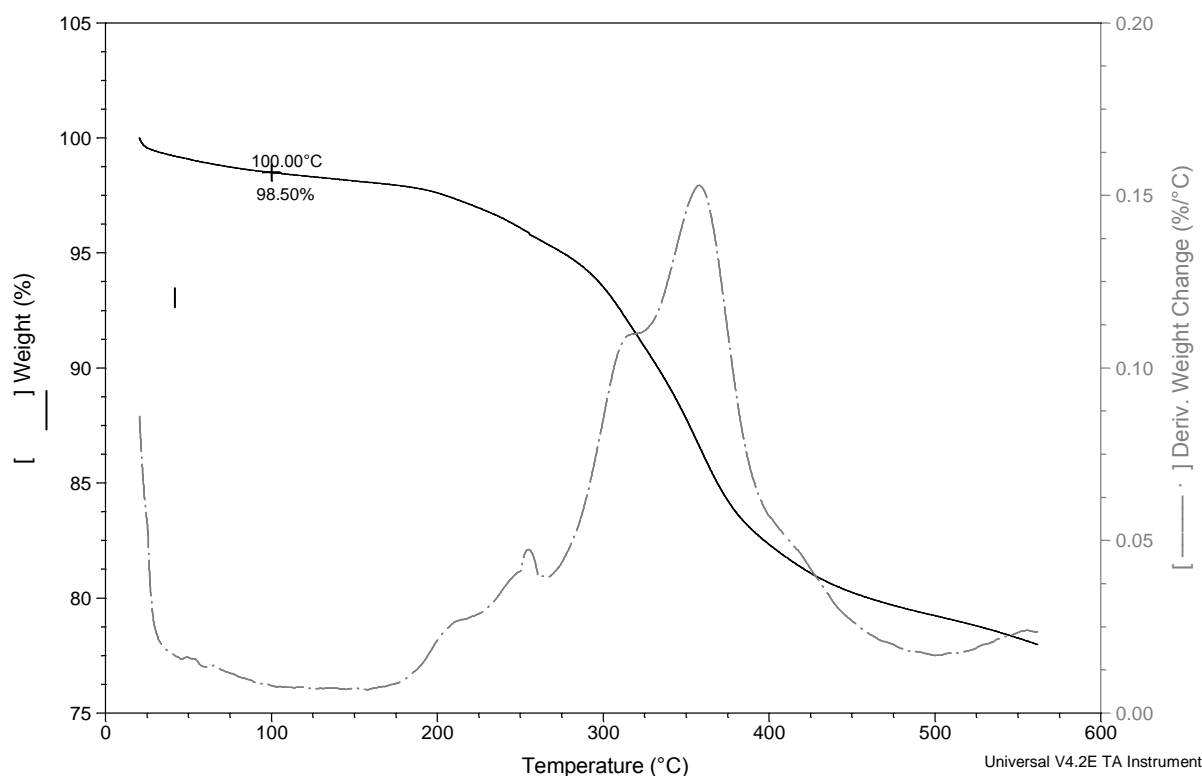


Figure II.4: Analyse Thermogravimétrique sous flux d'Argon de I.24TL: courbe de perte de masse (-) et courbe dérivée de la masse par rapport à la température (-.) à 10°C/min

### III. Suivi de polymérisation in situ de l' $\epsilon$ -caprolactame

#### III.1. Préparation de mélange réactionnel (monomère-catalyseur-activateur)

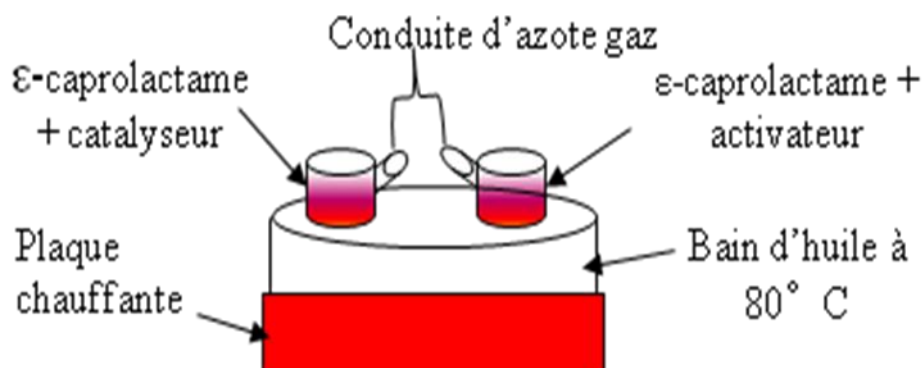


Figure II.5: Protocole expérimentale de préparation de système réactionnel

Cette étape est nécessaire afin d'obtenir un milieu réactionnel homogène. La polymérisation anionique des lactames est très sensible à l'humidité ; pour cette raison, le monomère, l'activateur et le catalyseur sont séchés pendant 24 h dans une étuve sous vide à 40°C.

Le schéma II.5 illustre le montage expérimental réalisé au laboratoire pour la préparation de système réactionnel. Il s'agit d'un protocole comparable à celui du procédé RIM ; le dispositif expérimental (figure II.5) se compose de deux fioles à conduite d'azote chauffées dans un bain d'huile à la température de 80°C ; ces fioles sont maintenues sous courant d'azote. Un mélange monomère/activateur dans une première fiole et un mélange monomère/amorceur dans l'autre fiole ; les deux sont fondus à 80°C sous agitation magnétique. Pour réaliser la synthèse, les deux mélanges sont mixés ensemble et sont immédiatement étudiés pour suivre in situ l'avancement de la réaction de polymérisation aussi bien par DSC que par des mesures rhéologiques en vue de la mise en forme par rotomoulage.

### III.2. Préparation du mélange réactionnel en présence de Nanomer I.24TL

En ce qui concerne la synthèse des PA6 chargés en argile, nous utilisons le protocole expérimental suivant décomposé en 4 étapes à savoir:

- 1- La dispersion des nanocharges dans le monomère Cl chauffé à 90 °C, sous atmosphère d'azote, à l'aide du disperseur Rayneri (figure II.6). L'agitation mécanique a été réalisée au moyen d'un moteur tournant à une vitesse de 2000 tr/minute pendant 20 minutes.
- 2- L'ajout du catalyseur dans le milieu réactionnel avec maintien sous agitation mécanique et sous atmosphère inerte pendant 2 minutes.
- 3- L'ajout de l'activateur au milieu réactionnel et le maintien sous agitation mécanique et atmosphère inerte pendant 30 s pour obtenir un mélange homogène.
- 4- La polymérisation du mélange final sous atmosphère inerte au rhéomètre par l'introduction immédiate d'une faible quantité dans l'entrefer du système cône-plan, ou par l'injection à travers l'évent dans le moule de rotomoulage préalablement chauffé.



Figure II.6: Pâte d'agitation de nanoargile

### III.3. Nomenclature des formulations utilisées

Dans le tableau II.4, nous avons représenté la nomenclature alphanumérique de nos systèmes réactifs élaborés en fonction de leurs compositions massiques.

Tableau II.4: Nomenclature des mélanges élaborés

| Nomenclature des mélanges       | CL(g) | C1(g) | C10(g) | C20(g) | 1.24TL(g) |
|---------------------------------|-------|-------|--------|--------|-----------|
| (CL/C1/C20) 100/3/3             | 100   | 3     |        | 3      |           |
| (CL/C10/C20) 100/3/3            | 100   |       | 3      | 3      |           |
| (CL/C1/C20) 100/4/4             | 100   | 4     |        | 4      |           |
| (CL/C10/C20/1.24TL) 100/3/3/1   | 100   | 3     | 3      |        | 1         |
| (CL/C10/C20/1.24TL) 100/3/3/1.5 | 100   | 3     | 3      |        | 1.5       |
| (CL/C10/C20/1.24TL) 100/3/3/2   | 100   | 3     | 3      |        | 2         |

### III.4. Suivi des réactions de polymérisation par DSC et mesures rhéologiques

Avant de pouvoir suivre la PACL par des mesures rhéologiques et par DSC, une première étape consiste à préparer le mélange réactionnel décrit précédemment.

Les cinétiques des réactions de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame ont été suivies par des mesures isothermes au moyen d'un rhéomètre ARES (scientifique Rheometric, USA) utilisé comme un réacteur chimique et d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC Q10, TA Instruments). Ce suivi a été réalisé aux différentes températures et compositions dans le but de déterminer les paramètres de mise en œuvre et d'étudier la compétition entre les phénomènes physiques de polymérisation et de cristallisation.

La première méthode utilisée pour le suivi cinétique de la PACL est la rhéologie. Cette méthode se base sur le fait que la viscosité du milieu augmente au fur et à mesure de la réaction, ceci du fait de l'augmentation de la longueur des chaînes macromoléculaires. Dans ce cas, le mélange réactif à l'état fondu est agité et introduit rapidement au moyen d'une seringue, à travers l'entrefer ( $h=0,06$  mm) du système cône/plan qui est préchauffé à la température de réaction ; les deux plateaux ont un diamètre de 40 mm. Ainsi, la surface d'échange entre le milieu réactionnel et le mélange est considérée comme étant faible par rapport au volume, ce qui limite la perte par évaporation du pré-mélange. Par la suite, les variations de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) au cours de la polymérisation ont été suivies en fonction de temps.

La deuxième méthode consiste à mesurer le flux de chaleur dégagé par la réaction au cours du temps aux différentes températures. En effet, la PACL consiste en une série de

réactions qui sont globalement exothermiques. L'activateur et le catalyseur ont été ajoutés au monomère en fusion juste au-dessus de son point de fusion ; ce mélange est trempé instantanément dans l'azote liquide pour stopper la réaction.

### **III.5. Elaboration du PA6 et des nanocomposites par rotomoulage réactif**

#### **III.5. 1. Machine et moule de rotomoulage**

Une machine de laboratoire Rotoline, de type va-et-vient, a été utilisée (figure II.7-1). Le four de la machine est chauffé électriquement, avec une puissance installée de 20 kW. La température maximale qui peut être atteinte est de 350°C. La rotation du moule est assurée par deux bras perpendiculaires qui ont des vitesses de rotation indépendantes variant entre 2 et 15 tours par minute. Le refroidissement est assuré par deux ventilateurs situés au sol.

Un moule de fonderie en aluminium a été utilisé. Ce dernier a une forme parallélépipédique avec une épaisseur de paroi de 6mm. La pièce réalisée dans ce moule est une boîte creuse de dimensions externes 250×250×100 mm<sup>3</sup> (figure II.7-2).

#### **III.5.2. Système d'acquisition de températures en temps réel**

La rotation du moule empêche de connecter directement les capteurs à un système d'acquisition (figure II.7-3). Pour cette raison, un système de télémessure Oven Tracker Datapaq est utilisé pour enregistrer et transmettre, en temps réel, les températures du four, du moule et de l'air interne pendant le cycle de mise en forme. Ce système utilise la technologie des radiofréquences pour assurer la transmission des données de température d'un enregistreur en temps réel grâce à un récepteur (figure II.7-(4-5)). Les données expérimentales peuvent donc être consultées et analysées instantanément en temps réel de l'analyse, lorsque le logiciel Oven Tracker Insight est exécuté.

Pendant le cycle de rotomoulage, l'enregistreur qui possède une sensibilité de  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  est placé dans une valisette isolée thermiquement et fixée sur le couvercle du moule (figure II.7-6). Cette valisette évite aux fiches des capteurs et à l'enregistreur de surchauffer. En effet, à l'intérieur de la valisette, la température ne dépasse jamais les 80°C. Le récepteur est connecté à un ordinateur.



1



2



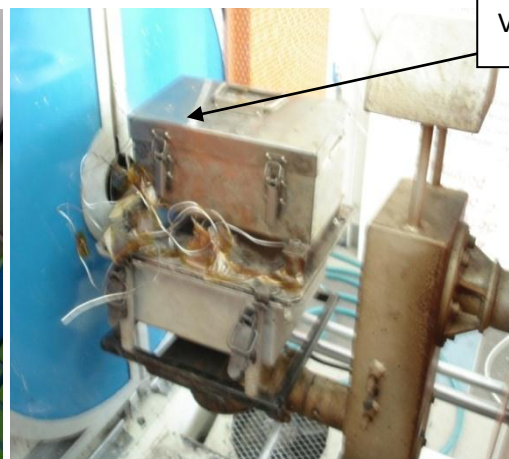
3



4



5



6

Figure II.7: (1) Rotomoleuse, (2) Pièce réalisée, (3) Thermocouples, (4) Enregistreur, (5) Récepteur radio, (6) Moule instrumenté

### III.5.3. Paramètres expérimentaux

Des essais préliminaires ont été menés afin de prendre en main la machine de rotomoulage de type Rotoline, de réaliser les corrections nécessaires au niveau des automatismes et de l'instrumentation interne de celle-ci, de savoir quels paramètres procès utiliser (vitesses de rotation, température de chauffe, temps de chauffe, de stabilisation et de refroidissement) et d'obtenir les premières pièces pour voir quels défauts apparaissaient.

Sur la machine Rotoline, les deux vitesses de rotation se règlent indépendamment l'une de l'autre. Il existe deux axes perpendiculaires. L'axe majeur correspond à l'axe du bras, qui est parallèle à la translation du chariot (mouvement de va-et-vient entre le four et la zone de refroidissement). A l'extrémité du bras, un montage coudé supporte le plateau. L'axe mineur correspond à l'axe du plateau, sur lequel est fixé directement le moule. Les vitesses de rotation utilisées pour ces deux axes ont été choisies en réalisant des pièces d'épaisseur de paroi homogène, y compris dans les angles. La vitesse de rotation de l'axe majeur a été prise égale à 5tr/min et celle de l'axe mineur à 4tr/min.

Les temps de chauffe et de refroidissement ont été choisis en fonction de la qualité des pièces souhaitée dans le cas de rotomoulage par voie fondu. Les pièces peuvent être démoulées quand la température de l'air interne devient inférieure à 80°C. Les pièces sont alors suffisamment solidifiées pour ne pas se déformer au démoulage. Une photo d'une pièce rotomoulée est présentée sur la figure II.7-2.

#### Dans le cas de rotomoulage voie fondue:

La poudre de polymère est placée dans le moule. Une première série de pièces a été réalisée avec le moule parallélépipédique en utilisant les paramètres suivants :

- Réglage de température de four à 350°C
- 25 minutes de chauffe ou 20 minutes dans le cas du deuxième essai
- 30 minutes de refroidissement

L'objectif était d'optimiser le temps de cycle tout en obtenant des pièces d'un bel aspect.

#### Dans le cas de rotomoulage voie réactive (sous azote):

Les systèmes réactifs ont été coulés dans le moule à travers un évent. Une série de pièces a été réalisée afin de pouvoir quantifier d'une manière plus significative les défauts volontairement obtenus.

Les paramètres utilisés pour la deuxième série de pièces sont les suivants :

- Réglage de température de four à 350°C
- Préchauffage de moule à la température de réaction
- Injection du système réactif
- Temps de chauffe (temps de réaction de polymérisation)
- Refroidissement

Chaque série de pièces a été réalisée avec les systèmes réactifs suivants : CL/C10/C1 et CL/C10/C20

Dans le cas de rotomoulage en bicouche :

Cycle 1 :PE

- Réglage de température de four à 350°C
- 25 minutes de chauffe
- 10 minutes de refroidissement

Cycle 2 : APA6

- injection du système réactif
- 15 minutes de chauffe
- 15 minutes de refroidissement

### III.5.4. Courbes de températures obtenues

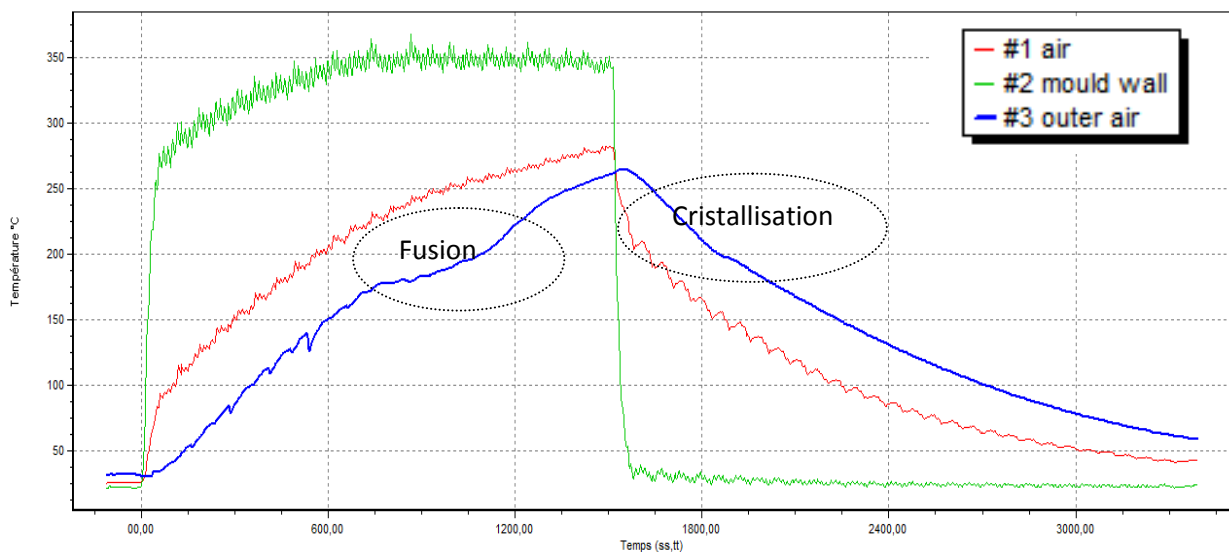


Figure II.8: Evolution des températures en fonction du temps au cours d'un cycle de rotomoulage de Capron



L'instrumentation permet de suivre l'évolution des températures à différents endroits de la pièce et du moule en fonction du temps. La figure II.8 présente un exemple de courbes de température obtenues avec le système d'acquisition en temps réel Datapaq®, pour le rotomoulage du polyamide 6 industriel (Capron).

D'après les courbes de températures enregistrées, la température maximale atteinte par la matière n'a jamais dépassé les 260°C. L'analyse des courbes obtenues montre que les plateaux observés sur la courbe de l'air interne au moule pendant le chauffage comme pendant le refroidissement correspondent respectivement au pic de fusion et au pic de cristallisation, obtenus en DSC. En visualisant ces courbes en temps réel, on peut savoir quand le polymère a fini de fondre et à quel moment il cristallise.

Ceci permet d'optimiser les temps de chauffage et de refroidissement et d'adapter les vitesses de refroidissement.

### III.6. Elaboration des mélanges de polymères PEGMA/CL et PE/CL par extrusion

L'extrudeuse baxis co-rotative étant la plus utilisée pour la préparation des mélanges aussi bien à l'échelle industrielle que du laboratoire. Nos mélanges ont été préparés dans une extrudeuse Baxis dans un système POLYLAB rheocord RC400p.

La vis de l'extrudeuse (figure II.9) a un diamètre  $D=16\text{mm}$  et une longueur  $L=25D$ . Le pas de la vis est de 12.5 mm. On distingue la zone d'alimentation des zones de compression et des zones de pompage. De la zone d'entrée vers la zone de sortie, la profondeur du filet est constante sauf au niveau des zones de compression. Pour le malaxage des composants de mélanges, nous avons utilisé une vitesse de 40tr/min et un débit de dosage de 3 kg/heure.

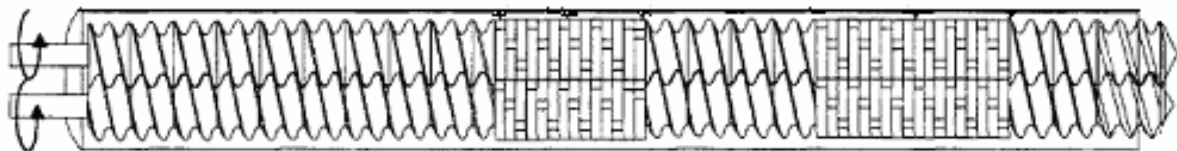


Figure II.9: Profil de la vis utilisée

### III.6. 1. Paramètres d'extrusion retenus

Le gradient de température est croissant de l'alimentation à la filière. Nous avons adopté le profil de température suivant : 80-110-130-130-130°C

Ce profil a été choisi essentiellement en fonction de deux critères : A partir d'environ 70°C, les systèmes réactifs atteignent leur température de fusion. Mais le polymère PE possède une température de fusion de l'ordre de 105°C et ce n'est qu'à 130°C que ces polymères atteignent une fluidité suffisante pour permettre leur transformation et leur mise en œuvre par extrusion.

## V. méthodes de caractérisations

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour le suivi in situ de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame et la caractérisation des échantillons élaborés.

### IV.1 Analyse rhéologique

Afin de connaître l'évolution de la viscosité des systèmes réactifs en fonction du temps de réaction en mode isotherme, nous avons utilisé un rhéomètre ARES muni d'un dispositif de type cône-plan (dans le cas des systèmes réactifs) et plan-plan (dans le cas des pièces obtenues par rotomoulage et extrusion). Dans les deux cas, le diamètre est le même ; il est égal à 40 mm. Les deux systèmes permettent de travailler en régime dynamique. La géométrie cône-plan est schématisée sur la figure II.9. L'espace entre le cône et le plan qui permet de réguler la température de l'échantillon est fixé à 66 $\mu$ m. Quant au dispositif plan-plan, il a un entrefer de 1,6 mm. Les spectres rhéologiques des systèmes réactifs sont enregistrés en effectuant un balayage de temps pour des températures constantes. Le taux de déformation imposé au cours des mesures est d'environ 5% ; ceci, afin d'assurer une valeur du couple suffisante dans le domaine de comportement viscoélastique linéaire de PA6. La pulsation de la fréquence est de 1 rad/s. Ces mesures nous permettent de tracer les courbes donnant l'évolution viscosité  $\eta^*$  en fonction du temps. On étudie la reproductibilité de la mesure en réalisant deux fois de suite l'essai, après avoir changé l'échantillon.

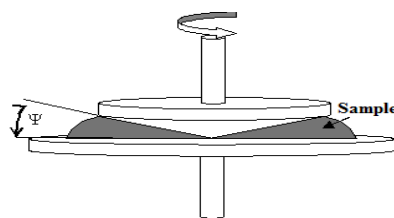


Figure II.10: Géométrie cône-plan

## IV.2. Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry)

L'appareil utilisé est une DSC Q20 de TA Instrument. Les produits sont introduits dans des capsules en aluminium hermétiques. Une capsule vide constitue la référence. Après avoir équilibré la température à 25°C, on fait une rampe de température de 25 à 240°C. Puis s'en suit une autre rampe de 240 à 25°C et enfin (3) une seconde montée en température, de 25 à 240 ° C. Toutes les expériences ont été effectuées à une vitesse de chauffage / refroidissement de 10 ° C / min sous atmosphère d'argon pour éviter la dégradation thermique. Par cette technique nous déterminons les températures de fusion et de cristallisation ainsi que les enthalpies correspondantes. Le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) est déterminé par l'équation 5 suivante :

$$\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_0$$

avec  $\Delta H_f$  = enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré,  $\Delta H_0$  enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique, elle est égale à 190 J/g pour le PA6 selon les données de la littérature [105].

## IV.3. Analyse viscosimétrique

La masse moléculaire ( $M_w$ ) des polyamides est déterminée par des mesures de viscosité intrinsèque en utilisant l'acide formique comme solvant à une concentration de 0,2 g/dl. Les mesures de la viscosité en solution ont été réalisées au moyen d'un viscosimètre Ubbelohde type ASTM size 1 à 25 °C.

Préparation des solutions : Afin d'éliminer la quantité de monomère résiduelle, une faible masse de polyamide obtenu, entre 30 et 500 mg, est d'abord purifiée dans l'eau déminéralisée

sous agitation pendant 24 heures. Après cette première extraction, elle est dissoute dans 50 ml d'acide formique à 90% en l'agitant pendant 48 et 72 heures. Certains échantillons ne se dissolvent pas complètement, un chauffage préalable à 50°C permet d'obtenir une solution homogène. Une fois les solutions préparées, on détermine la viscosité de la solution mère C avant de procéder à une série de dilution : 2C/3, C/2 et C/4.

Sur la base des résultats des mesures de viscosité intrinsèque,  $M_w$  peu être déterminée conformément à l'équation. (2) [43].

$$M_w = 2.81 \times 10^4 \eta^{1.35} \quad (2)$$

#### IV.4. Mesure de taux de conversion de monomères

Les taux de conversion finaux (X) des échantillons APA6 ont été déterminés par mesure gravimétrique, pour différentes formulations de système réactif à plusieurs températures. Les échantillons polymérisés ont été découpés, pesés ( $m_{tot}$ ) et immergés pendant une nuit dans de l'eau déminéralisée ; cette dernière permet l'extraction de CL résiduel. Après séchage sous vide à 80°C dans une étuve pendant 24h, les échantillons de APA6 sont de nouveau pesés ( $m_{pol}$ ) et le taux de conversion final est déterminé par l'équation (1) [35].

$$x = \frac{m_{pol}}{m_{tot}} \times 100\% \quad (1)$$

#### IV.5. Résonance magnétique nucléaire $^1H$ et $^{13}C$

Pour ces analyses, nous avons utilisé un spectromètre BRUKER d'une fréquence de 250 MHz équipé d'une sonde QNP qui offre la possibilité de mesurer la réponse de plusieurs noyaux. Dans notre cas, nous étudierons seulement les RMN  $^1H$  et  $^{13}C$ . Les données obtenues sont traitées grâce au logiciel TopSpin de BRUKER. Les solvants utilisés sont le Trichloroethylene (TCE) et le Benzene-d<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) avec un rapport massique de (2/1) pour les échantillons de PEGMA, CL et PEGMA/CL.

#### IV.6. Etude de la morphologie (MEB)

L'étude morphologique des bicouches PE-GMA/APA6, PE /APA6 et des nanocomposites APA6/I.24TL est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Quanta FEG. L'observation est effectuée sur des surfaces de rupture d'éprouvettes après fracture à très basse température. Cette méthode permet de conserver intacte la morphologie de ces mélanges puisqu'aux basses températures, tous les composants sont à l'état vitreux et ne sont pratiquement pas déformés lors de l'application de la contrainte de rupture. Une métallisation à l'or est ensuite réalisée pour rendre le matériau conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur le matériau.

#### IV.7. Analyse de diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre Philips à l'université Monash Australie dans le cadre de la coopération Franco-Australienne.

Pour nos mesures, afin de déterminer la distance interfoliaire  $d_{001}$  caractéristique des organo-argiles, une plage d'angle ( $2\theta$ ) de 1 à 75° a été balayée avec un pas de 0,02°. La vitesse de numérisation utilisée est 2deg/min et 0.05deg/min. Le logiciel XRD permet, à partir des spectres obtenus selon la loi de Bragg, d'attribuer à chacun des pics observé la distance interfoliaire  $d_{001}$  correspondante.

#### IV.8. Analyses Thermogravimétriques

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction du cycle de température qui lui est appliqué. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. La nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un cycle de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. L'appareil que nous avons utilisé est la TGAQ500 de la société Thermal Analysis Instruments.

Les matériaux que nous avons caractérisés ont été soumis, après stabilisation à 25°C, à une rampe de température de 25 à 550°C à la vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'Hélium. Le logiciel dont nous disposons permet d'acquérir l'évolution de la masse et de sa dérivée par rapport à la température en fonction de la température au sein du four.

#### **IV.9. Etude des propriétés mécaniques en traction**

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés sur des éprouvettes type ISO ½. Ces éprouvettes sont découpées à l'aide d'un dispositif de découpage sous pression, à partir des pièces rotomoulées.

La machine de traction utilisée est de type Instron classique. Elle permet à vitesse constante, d'imposer une déformation croissante à une éprouvette pour mesurer la variation de la charge  $F$  appliquée à l'éprouvette en fonction de l'allongement  $\Delta L$  subit par celle-ci. Les résultats présentés dans cette partie sont obtenus en faisant la moyenne des mesures sur cinq essais à une vitesse de traction 10mm/min.

## Chapitre 3

### *Elaboration et mise en forme du polyamide 6 par le procédé de rotomoulage réactif*

#### Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. Introduction .....</b>  | <b>63</b> |
| <b>II. Etude des paramètres influençant la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame.</b>                    | <b>64</b> |
| II.1. Influence de l'environnement : .....  | 66        |
| II.2. Influence du système catalyseur-activateur .....  | 68        |
| II.3. Influence de la température de polymérisation et de la concentration en catalyseur/activateur .....       | 69        |
| <b>III. Optimisation du procédé de rotomoulage réactif du polyamide 6.....</b>                                  | <b>77</b> |
| III.1. Chemorhéologie.....  | 77        |
| III.2. Critères des pièces sans défauts en polyamide 6 par le procédé de rotomoulage réactive.....              | 80        |
| <b>IV. Comparaison entre le rotomoulage des pièces PA6 obtenues par voie réactives et par voie fondue .....</b> | <b>83</b> |
| IV.1. Suivi du procédé de rotomoulage .....   | 83        |
| IV.2. Caractérisation du PA6 obtenu par le procédé de rotomoulage par voies fondue et réactive.....             | 86        |
| <b>V. Conclusions .....</b>   | <b>90</b> |

---

#### I. Introduction

Cette étude est consacrée aux caractérisations cinétiques et rhéologiques de plusieurs formulations, en régime isotherme. Elle vise la mise au point d'un protocole expérimental qui soit le plus proche du procédé industriel; corrélativement, on procèdera à la validation des formulations à utiliser dans le procédé de rotomoulage.

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont été entrepris dans le but de sélectionner une formulation standard sur laquelle l'étude sera centrée. Cette étape nous a permis d'une part, d'acquérir une certaine maîtrise du protocole expérimental et d'autre part, d'établir les conditions environnementales de mise en œuvre adéquates des formulations étudiées. La cinétique de la réaction de polymérisation est suivie en fonction du temps aux différentes températures et compositions des systèmes réactifs. En effet, le temps et la température représentent les paramètres clefs influençant le cycle de transformation.

La deuxième partie de ce chapitre s'intéressera au choix de la formulation et donc aux conditions de mise en œuvre qui s'adaptent le mieux au procédé de rotomoulage réactif de polyamide 6. Pour ce faire, nous avons essayé de définir le domaine de rotomoulabilité de PA6 grâce aux courbes d'isoviscosités et de comprendre le processus de formation réactive du PA6 à travers le contrôle de la viscosité.

La troisième étape de l'étude consiste à étudier le procédé de rotomoulage par voie réactive. Aussi, une étude comparative a pu être établie entre le procédé de rotomoulage par voie réactive et fondue. Les paramètres de mise en œuvre et les propriétés des pièces obtenues ont été étudiés afin d'évaluer le procédé réactif.

## **II. Etude des paramètres influençant la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame**

La mise en forme du matériau doit être réalisée avant que les chaînes macromoléculaires ne soient entièrement formées. La connaissance de l'évolution de la formation de l'édifice macromoléculaire durant la mise en œuvre est déterminante. L'avancement de la réaction varie avec les conditions de mise en œuvre, notamment la température et le temps. L'une de nos préoccupations majeures est de pouvoir maîtriser et prédire le temps de réaction pour fiabiliser le bon déroulement du procédé. Ainsi, la connaissance de l'influence des différents paramètres de mise en œuvre sur la cinétique est indispensable.

Comme nous l'avons expliqué en introduction, nous avons commencé notre étude par la détermination des paramètres influant le déroulement de la réaction de synthèse des lactames afin de valider ensuite une formulation caractéristique du procédé RM.



Les matériaux issus de la synthèse sont caractérisés par spectrométrie Infra Rouge (FTIR). La figure III.1 présente un exemple de spectre Infrarouge obtenu pour un PA6 synthétisé par polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame. En comparant ce spectre avec celui représenté sur la figure III.2, considéré comme étant de référence pour le polyamide 6 [80], on remarque qu'ils ont la même allure et sont à peu près similaires. Ainsi, sur le premier spectre, on note bien l'apparition de bandes d'absorption, caractéristiques du groupement amide vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison N-H et vers  $1645\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison C=O. Ceci confirme que le matériau de synthèse est un polyamide 6.

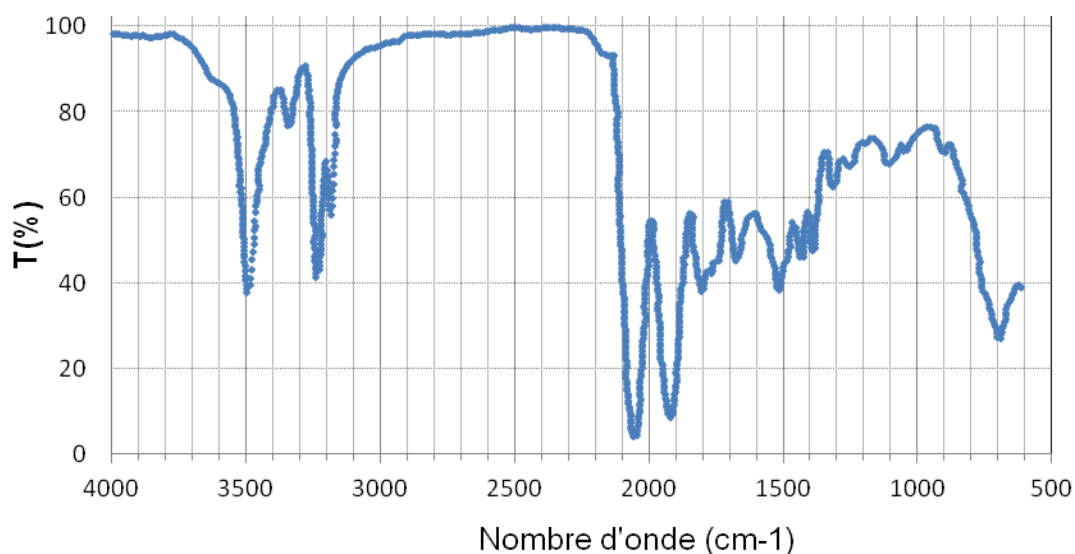


Figure III.1: Spectre IRTF de polymère de synthèse par polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame

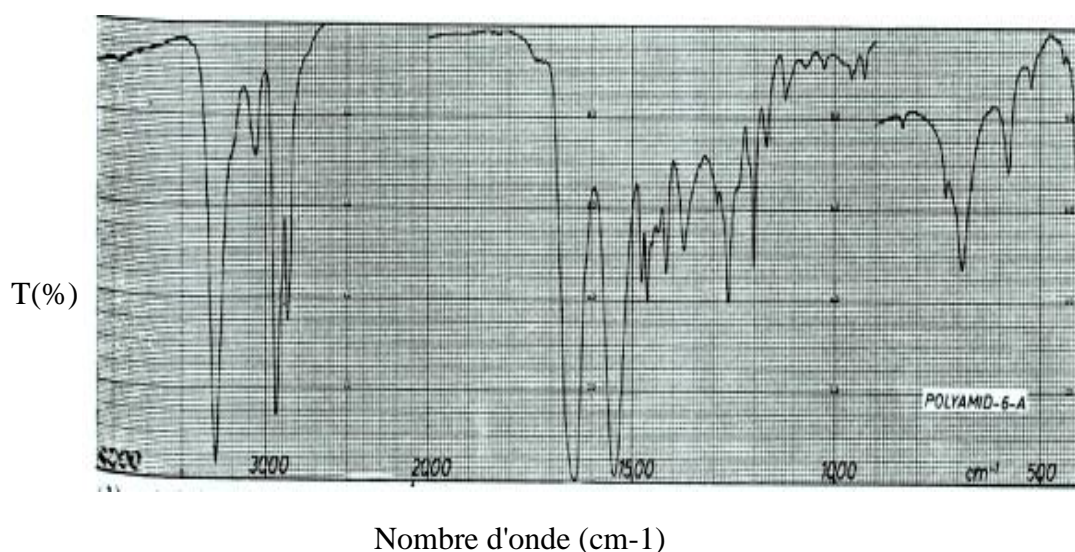


Figure III.2: Spectre de référence IRTF du PA6 [106]

## II.1. Influence de l'environnement

D'après la littérature [35,60], la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -CL (PACL) est habituellement effectuée dans un environnement anhydre et exempt d'oxygène. En effet, la présence de l'humidité et de l'oxygène dans le système réactif peut causer l'inhibition des intermédiaires de la réaction qui sont les centres actifs (c.-à-d les anions libres). Par la suite, pour étudier l'influence du type d'environnement sur la polymérisation, nous avons utilisé deux systèmes catalytiques différents ; le premier est à base de caprolactamate de bromure de magnésium (C1) et le deuxième est catalysé par le caprolactamate de sodium (C10).

### II.1.1 Influence de l'environnement sur la polymérisation catalysée par Cl-Na (C10)

Sur la figure III-3 nous avons représenté la variation de la viscosité dynamique complexe du système réactif CL/C10/C20 de composition massique 100/3/3 à la température 160 °C en fonction du temps, réalisée sous atmosphère aussi bien d'air que d'azote.

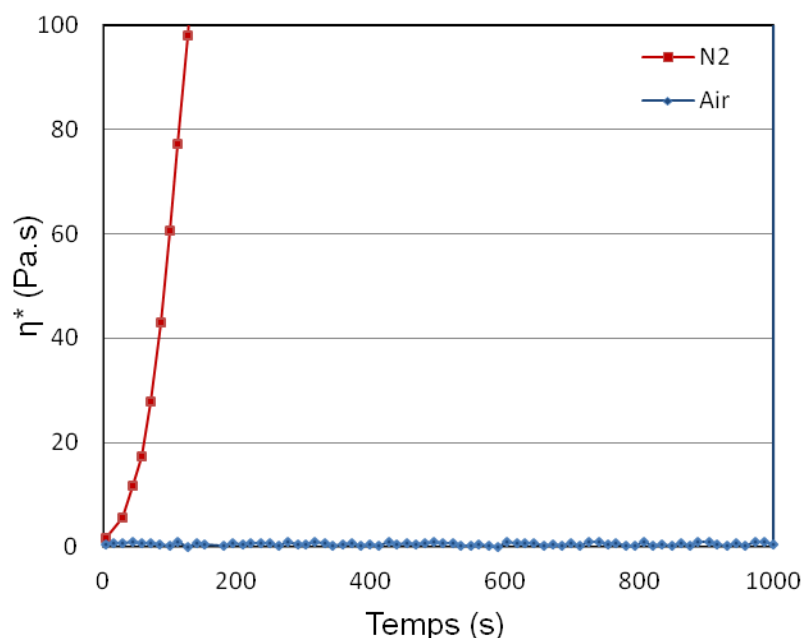


Figure III.3: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C10/C20 (100/3/3) en fonction du temps à 160 °C sous atmosphère d'air et d'azote

Comme montre la figure III-3, la viscosité du mélange dans l'air ne change pas, même après 1000 secondes. Par contre, dans une atmosphère d'azote. La viscosité a augmenté instantanément. Il est évident, d'après ces résultats que l'oxygène et l'humidité se sont comportés comme des inhibiteurs de la polymérisation comme rapporté dans la littérature [35,60].

Il a été montré que la PACL était très sensible à l'humidité, à l'oxygène et au dioxyde de carbone [59] lorsque le CL-Na est utilisé en tant que catalyseur. L'humidité et l'oxygène attaquent les anions libres qui se forment au cours de la réaction entre le monomère et le catalyseur [60]. Par conséquent, la quasi-totalité des sites d'amorçage sont de la sorte inhibée avant même qu'ils ne puissent entamer la polymérisation.

### **II.1.2. Influence de l'environnement sur la polymérisation catalysée par CL-MgBr(C1)**

La figure III-4 représente la variation de la viscosité dynamique complexe du système réactif CL/C1/C20 (100/3/3) à la température de 160 °C en fonction du temps, sous atmosphère d'azote et d'air.

Il apparaît qu'en présence de catalyseur CL-MgBr, la réaction de polymérisation est retardée sous l'effet de l'humidité et de l'oxydation. Néanmoins, on remarque que le temps d'inhibition est moins important par rapport au système réactif précédent catalysé par CL-Na (figure III.3). Ceci est attribué à la haute affinité du complexe produit entre le CL-MgBr et l'activateur [60].

Il a été remarqué dans certains travaux [60] que le catalyseur à base de magnésium montre effectivement une capacité à surmonter l'effet de l'humidité sur la polymérisation.

Il découle de cette étude, que la polymérisation catalysée par CL-MgBr est moins sensible aussi bien à l'humidité qu'à l'oxygène. De ce fait, la polymérisation du PACL pourrait être réalisée dans des conditions atmosphériques normales en présence de CL-MgBr

avec un temps de mise en œuvre plus élevée. Comme notre objectif est de réduire le temps de cycle de moulage, nous avons choisi de travailler sous atmosphère inerte d'azote.

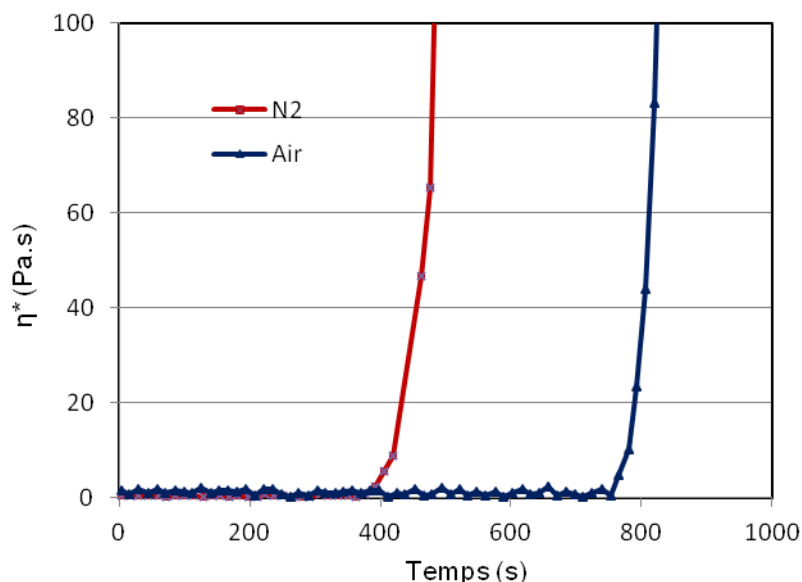


Figure III.4: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/3/3) en fonction du temps à 160 °C sous atmosphère d'air et d'azote

## II.2. Influence du type de système catalyseur-activateur

La réaction de polymérisation se compose de trois étapes: (i) production des anions, (ii) formation d'un complexe entre le catalyseur et l'activateur et (iii) polymérisation par les anions pendant qu'un autre anion est généré après addition d'un monomère [34]. La figure III-5 présente, l'évolution de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps au cours de la polymérisation du PA6 en utilisant deux systèmes réactifs de catalyseur-activateur à savoir le C10-C20 et le C1-C20, avec une composition (100/3/3) identique, à la température de 160°C.

Sur cette figure, on observe que le couple activateur-catalyseur (C1+C20) donne lieu à un temps de polymérisation très élevés ( $\approx 18$  min), alors que son homologue, le système (C20+C10) quant à lui présente un temps plus faible ( $< 8$  min). En effet, dans le cas du système réactif C1-C20, il apparaît que la réaction de polymérisation ne démarre qu'après un temps de

latence de 6 minute ; ce qui correspond à une période d'induction qui convienne à une viscosité  $< 1\text{Pa.s}$  (figure III-5). Cette réaction advient tardivement avec une vitesse de démarrage de polymérisation plus faible que celle du système C10-C20 ; ceci est dû au fait que la combinaison de catalyseur C1 et d'activateur C20 n'est pas capable de former un complexe ; ainsi, les anions vont être générées en quantités infimes, en raison de la dissociation, de sorte que la vitesse de réaction se réduit [35]. Après une addition de monomère  $\epsilon$ -CL, le carbamoylcaprolactame groupe a été remplacé par un acétylcaprolactame groupe ; comme ce dernier est capable de former un complexe avec l'initiateur, la vitesse de réaction augmente après une période d'induction [54].

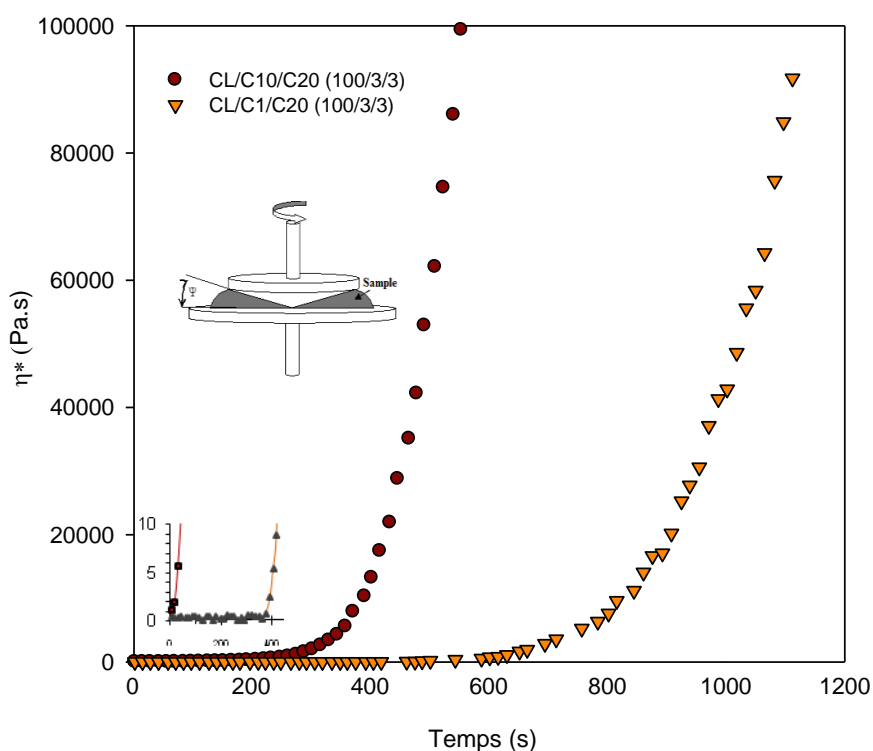


Figure III.5: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C10/C20 et CL/C1/C20 (100/3/3) en fonction du type de catalyseur à 160°C

Dans le cas où le catalyseur C10 a été utilisé, on remarque l'absence de la période d'induction de la PACL. La réaction est instantanée et la cinétique de polymérisation est plus rapide. Ce comportement est dû à la formation d'un complexe entre le métal du catalyseur C10 et l'activateur C20 [54]. On pourrait donc conclure que la formulation à base de C20-C10 n'est pas compatible avec le procédé de rotomoulage réactif, car le temps d'induction est

insuffisant ; ainsi, compte tenu du démarrage rapide de la polymérisation, il ne permet donc pas un bon étalement du liquide dans le moule.

Par la suite, comme le choix du système réactif est intimement lié au procédé, la formulation C1-C20 pourrait être plus convenable au rotomoulage réactif car il génère une période d'induction convenable pour un bon remplissage du moule avant le démarrage de la réaction. Aussi, le démarrage plus lent de la réaction peut permettre un étalement du système réactif sur les parois de moule au cours de cycle de rotomoulage (figure III-5).

## **II.2. Influence de la température de polymérisation et de la concentration en catalyseur/activateur**

Du point de vue cinétique, la polymérisation et la cristallisation du caprolactame dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement la température qui influence directement la vitesse de polymérisation, le taux de conversion, la masse moléculaire ainsi que le taux de cristallisation. Ceci va se répercuter sur les propriétés finales du produit.

Les résultats représentés sur la figure III.6 montrent que l'augmentation de la température de polymérisation entraîne une élévation de la vitesse de réaction et par la même une réduction du temps d'induction. En conséquence, la température de polymérisation a une influence sur la cinétique de polymérisation. La figure III.6 montre que dans le cas du système CL/C1/C20 (100/4/4), à 180°C, la réaction de polymérisation atteint un taux de conversion de 98% au bout d'à peu près 2 min; alors qu'à 160 °C, pour la même formulation, la réaction met un peu plus de 3 min avant d'atteindre environ le même taux de conversion.

Ceci a été déjà confirmé par K. Van Rijswijk et al [54] qui ont montré que l'augmentation de la température de polymérisation conduit à un degré de polymérisation très élevé pour un temps de réaction très court.

De leur côté, Udipi et al [34] ont remarqué que les propriétés du polyamide 6, produit par voie réactive, dépendent de la température de polymérisation utilisée. Ainsi, le polyamide 6 polymérisé à 150°C présente une cristallinité de 44,3%, alors que pour une polymérisation à 230°C ce taux n'est que de 30,6%. Ceci a été attribué au fait qu'à 150°C, le système se trouve

en dessous de la température de fusion des cristallites ; ainsi, il conduit à la formation d'un polymère hautement cristallin qui possède un haut module et un faible allongement.

Sur la figure III.6, nous avons représenté l'effet de la variation de la teneur massique en catalyseur/activateur sur la vitesse de réaction de polymérisation et notamment sur le temps d'induction, aux températures d'étude (160°C et 180°C). On remarque qu'à température constante, la réaction de polymérisation appréciée à travers l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de temps démarre beaucoup plus rapidement aux concentrations élevées de catalyseur et d'activateur.

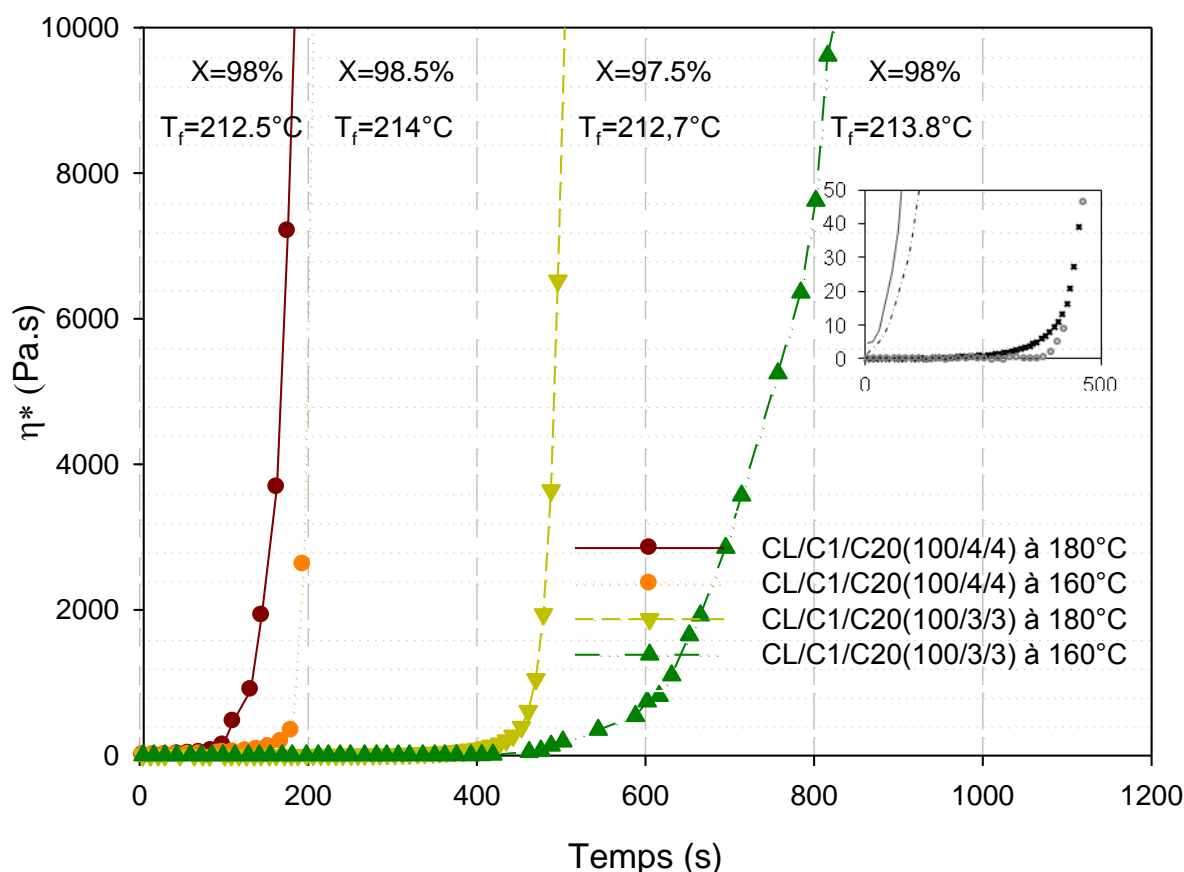


Figure III.6: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 en fonction du temps à différentes températures et concentrations

La figure III.6 montre également que le taux de conversion est faiblement affecté aussi bien par la température que la concentration en catalyseur/activateur. En effet, quel que soit la formulation le taux de conversion est compris entre 97.5 et 98.5%.

Nos résultats corroborent ceux de K.van Rijswijk et al [54] qui ont montré que l'augmentation de la concentration du catalyseur ainsi que celle de l'activateur conduit à un accroissement au niveau du degré de polymérisation, étant donné que le nombre aussi bien des extrémités de chaînes que de cations stabilisés par des caprolactamates s'agrandit.

### **II.2.1. Suivi in-situ de la polymérisation et de la cristallisation par rhéologie et DSC**

Le suivi de l'évolution de la polymérisation du caprolactame et de la cristallisation des chaînes du polymère PA6 élaboré est représentée sur les figures III.7 et III.8. La polymérisation anionique du caprolactame (PACL) se compose de réactions exothermiques et des processus de cristallisation [61]. La cristallisation peut se produire soit au cours, soit après la polymérisation ; ceci, en fonction de la température de polymérisation initiale.

L'analyse des courbes (figures III.7 et III.8) obtenues à partir des mesures rhéologiques et thermique par DSC en mode isotherme montre que :

- Aux basses températures (150-160 °C), le flux de chaleur résultant de la polymérisation et de la cristallisation se produisent simultanément. Cette simultanéité de processus peut affecter la morphologie cristalline tout en entraînant une amélioration des propriétés finales du polymère.
- Aux températures élevées (170-180 °C), comme le montre la figure III.8, la cristallisation débute après que la polymérisation isotherme soit accomplie. On peut postuler que, la polymérisation et la cristallisation sont consécutives. Néanmoins, dans ces conditions, la polymérisation a pu avoir lieu au-dessous des températures de fusion ( $T_m = 224$  °C) et de cristallisation ( $T_c = 185$  °C) du polymère final ; de ce fait, la cristallisation s'est initié pendant la polymérisation.
- À 220 °C, on observe sur la figure III.7, que seulement la polymérisation du PA6 se produit (cette température étant proche de la fusion du PA6 ~ 224 °C). Ainsi, on assiste à une augmentation de la viscosité au cours du processus de formation des chaînes macromoléculaires.



Afin d'obtenir des propriétés optimales du polymère, il est recommandé d'équilibrer la vitesse de polymérisation et de cristallisation au travers d'un choix judicieux de la température de la réaction. De la sorte, l'augmentation de la température provoquerait l'accroissement du taux de polymérisation et le ralentissement de la cristallisation [54].

D'un côté, lorsque la température de réaction est trop faible, la cristallisation devient rapide ; les centres réactifs et les monomères peuvent être piégés à l'intérieur des cristaux avant qu'ils ne puissent prendre part à la polymérisation [54]. Par contre, lorsque la température de réaction est trop élevée, le taux de croissance des chaînes est significatif, alors que la formation de cristaux se trouve retardée. Les chaînes longues dans le milieu réactionnel, du fait de leur haut poids moléculaire vont accuser une certaine désorientation qui serait à l'origine de la résistance rencontrée pendant de la formation de cristallites ; ceci se traduit par une réduction du taux de cristallinité du polymère final [57].

Ces résultats viennent corroborer ceux de Udipi et al [34] qui ont effectivement montré qu'au cours de la polymérisation, aux températures de synthèse inférieures à la température de cristallisation du PA6, la variation de la température initiale de polymérisation en fonction du temps, peut s'accomplir en deux étapes :

- une première montée lors de la polymérisation exothermique
- la deuxième montée pendant la réaction exothermique de cristallisation.

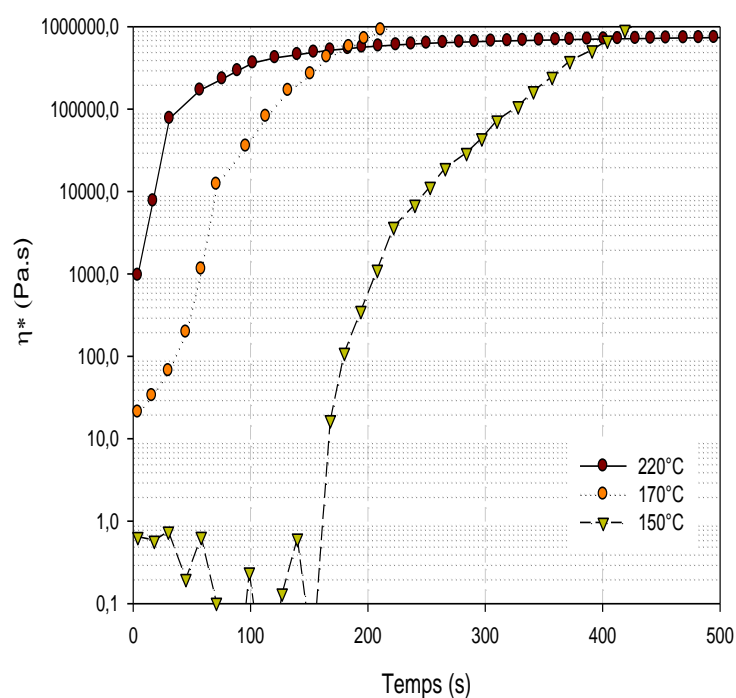


Figure III.7: Suivi in-situ de la polymérisation et de la cristallisation par rhéologie de système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) en fonction du temps aux différentes températures

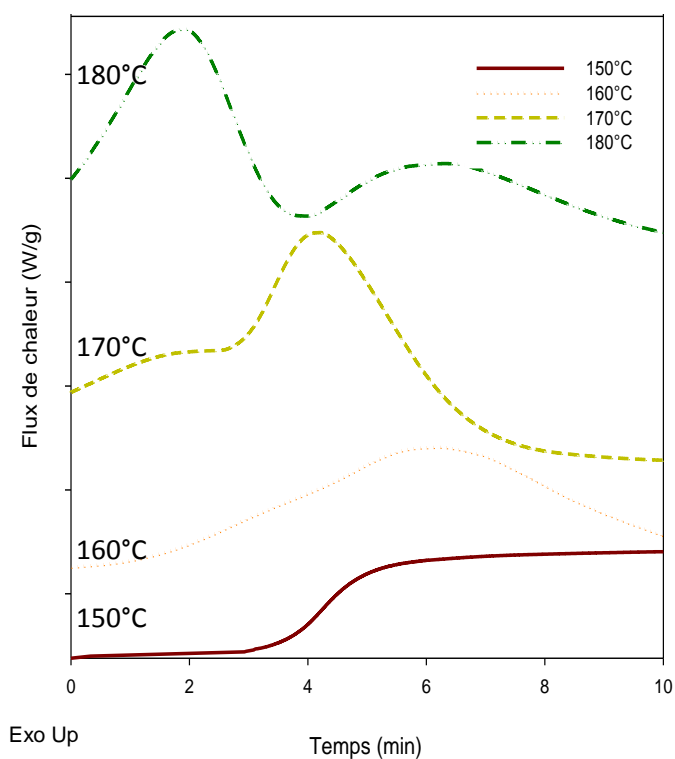


Figure III.8: Suivi in-situ de la polymérisation et de la cristallisation par DSC de système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) aux différentes températures

## **II.2.2. Influence de la température de polymérisation sur la température de fusion de polyamide 6**

Les courbes DSC des systèmes réactifs élaborés respectivement dans l'appareil de DSC et au rhéomètre, aux différentes températures d'essais sont représentées sur les figures III.9 et III.10.

Les courbes DSC des polymères PA6 élaborés aux différentes températures (figures III.9 et III.10) présentent deux pics différents : un premier pic endothermique apparaît aux alentours de 212°C, il est obtenu lors de la montée en température et il est attribué à la fusion du polymère; un deuxième pic exothermique associé à la cristallisation du PA6, apparaît aux environs de 160°C.

La température de fusion du polyamide-6 élaboré par polymérisation anionique est parmi les paramètres, considérés comme étant sensibles à la température de polymérisation. Comme nous l'indiquent les figures III.9 et III.10, plus la température de synthèse dans le milieu réactionnel est élevée et plus les températures de fusion obtenues pour le PA-6 sont faibles. En effet, pour une réaction réalisée à 160°C, la valeur de la température de fusion ( $T_f$ ) est égale à 212,5°C. En revanche, pour une synthèse ayant lieu à 180°C, la valeur de  $T_f$  diminue et devient égale à 208°C.

Ces résultats ont une répercussion sur la cristallisation qui se produit lors de la polymérisation aux basses températures. En effet, les groupes réactifs peuvent être piégés à l'intérieur des cristaux en croissance avant qu'ils ne puissent prendre part à la polymérisation [57]. Aux températures élevées, l'agitation thermique et le taux de ramification des chaînes de polymère sont trop importants ; ainsi, les points de ramification perturbent la formation des cristaux et réduisent le taux de cristallinité et par conséquent la température de fusion des cristallites diminue [57].

On remarque aussi, que les valeurs des températures de fusions mesurées par DSC (figures III.9 et III.10) sont inférieures à ceux du polyamide 6 de grade industriel ; ceci s'explique par la présence de caprolactame résiduel qui peut entraîner une réduction du point de fusion du polymère [43]. Effectivement, Ricco et al. [107] ont observé une diminution de la température de fusion de 3,5 à 5,8 ° C par pourcentage massique de caprolactame résiduel.

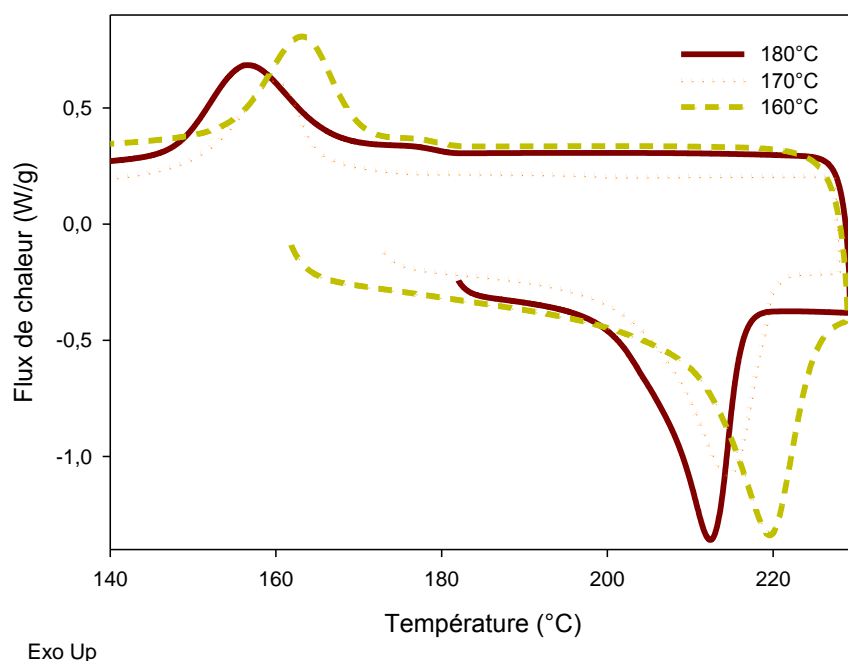


Figure III.9 : Courbes DSC du chauffage /refroidissement des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4) obtenues après la polymérisation isotherme en DSC aux différentes températures

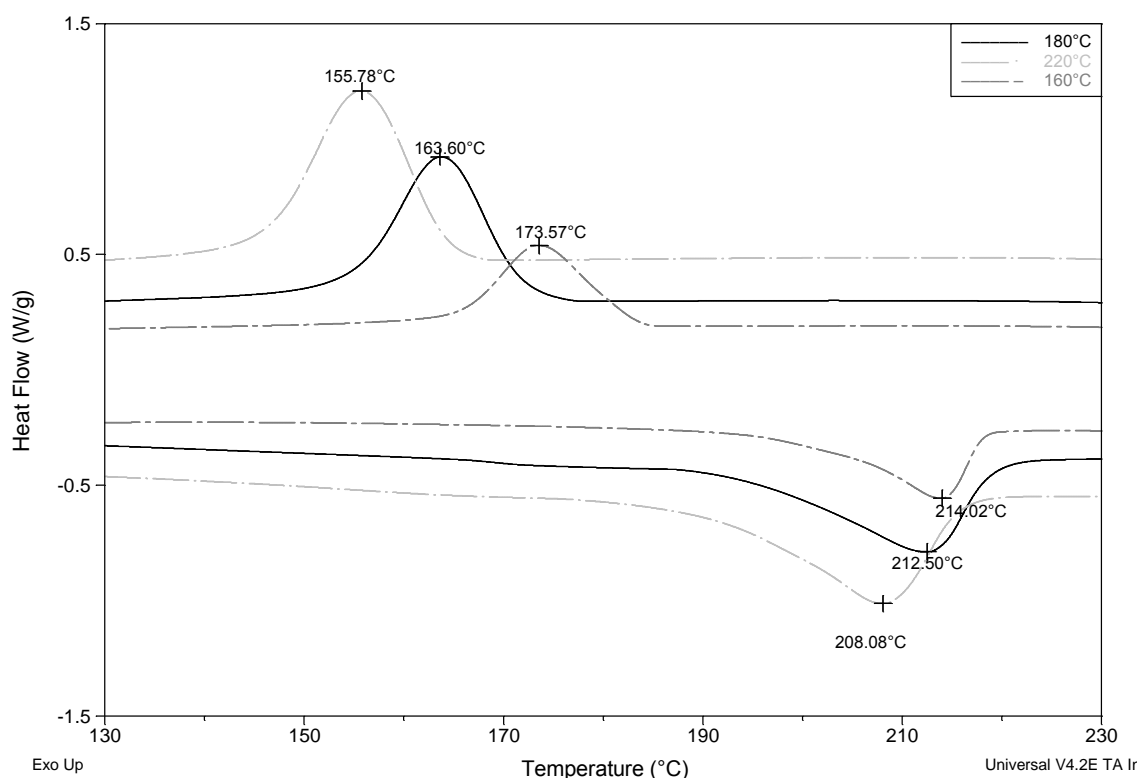


Figure III.10: Courbes DSC du refroidissement/ 2<sup>ème</sup> chauffage des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4) obtenu après la polymérisation isotherme en rhéomètre aux différentes températures

### III. Optimisation du procédé de rotomoulage réactif de polyamide 6

#### III.1. Chemorhéologie

Le procédé de rotomoulage est contrôlé par le suivi de l'évolution de la viscosité lors de la polymérisation [2]. Ainsi, la viscosité varie avec la réaction de polymérisation ; mais, une période d'induction est nécessaire aux faibles viscosités pour permettre le remplissage du moule de rotomoulage. Il est donc important de prévoir ces temps d'induction disponibles selon les systèmes réactifs, car la viscosité dépend de la cinétique de réaction et donc de la température.

Les résultats de l'analyse rhéocinétique des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/3/3) et CL/C1/C20 (100/4/4) sont représentés sur les figures III.11 et III.12. A partir de ces analyses nous avons tracé des courbes d'isoviscosités des deux systèmes respectivement dans la gamme de viscosité de 1 à  $10^5$  et de 1 à  $10^6$  Pa.s (figure III.13 et III.14) ; notre objectif est de déterminer le domaine de rotomoulabilité de PA6 par voie réactive.

Il est difficile de définir la rotomoulabilité d'un système réactif en termes d'intervalle de viscosités, sans préciser les autres paramètres du procédé qui influencent à leur tour l'écoulement du matériau ; on peut citer par exemple la vitesse de rotation du moule, comme cela a été rapporté par Crawford [18]. La viscosité initiale des systèmes réactifs, idéale pour le rotomoulage des liquides est comprise entre 0,05 et 1 Pa.s. En conséquence, la courbe d'isoviscosité (1 Pa.s) peut être utilisée comme référence en vue d'estimer et de comparer le domaine de rotomoulabilité des deux systèmes réactifs élaborés ; ainsi, cette courbe représente la limite du domaine de rotomoulage de polyamide 6 par voie réactive telle qu'on peut l'observer sur les figures III.13 et III.14.

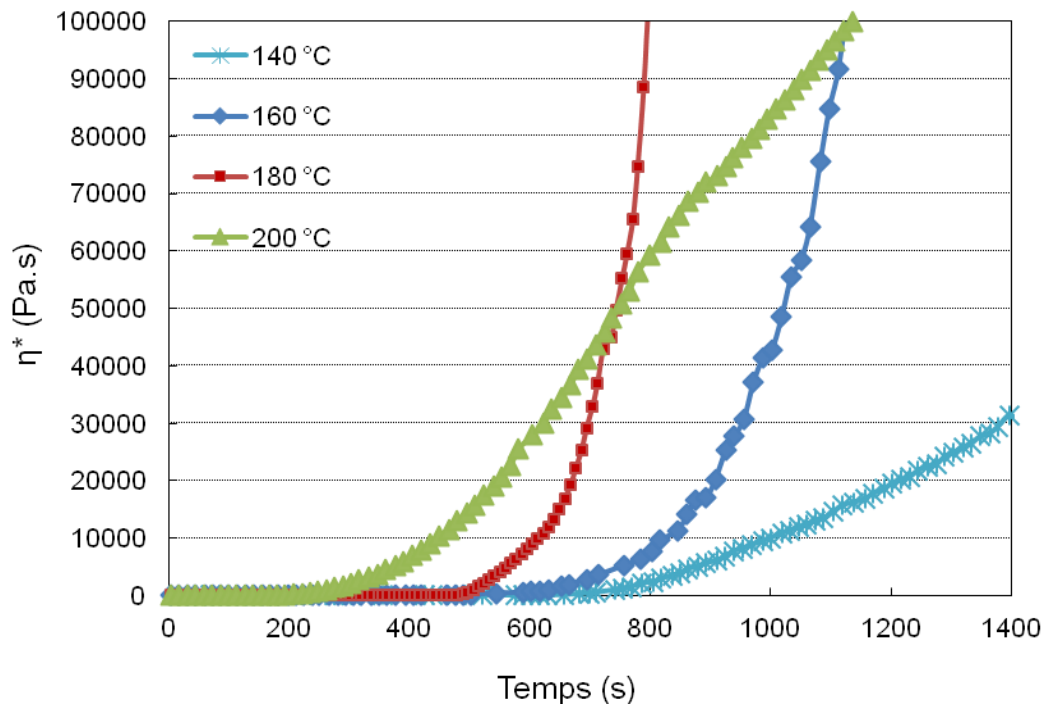


Figure III.11: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/3/3) en fonction du temps aux différentes températures

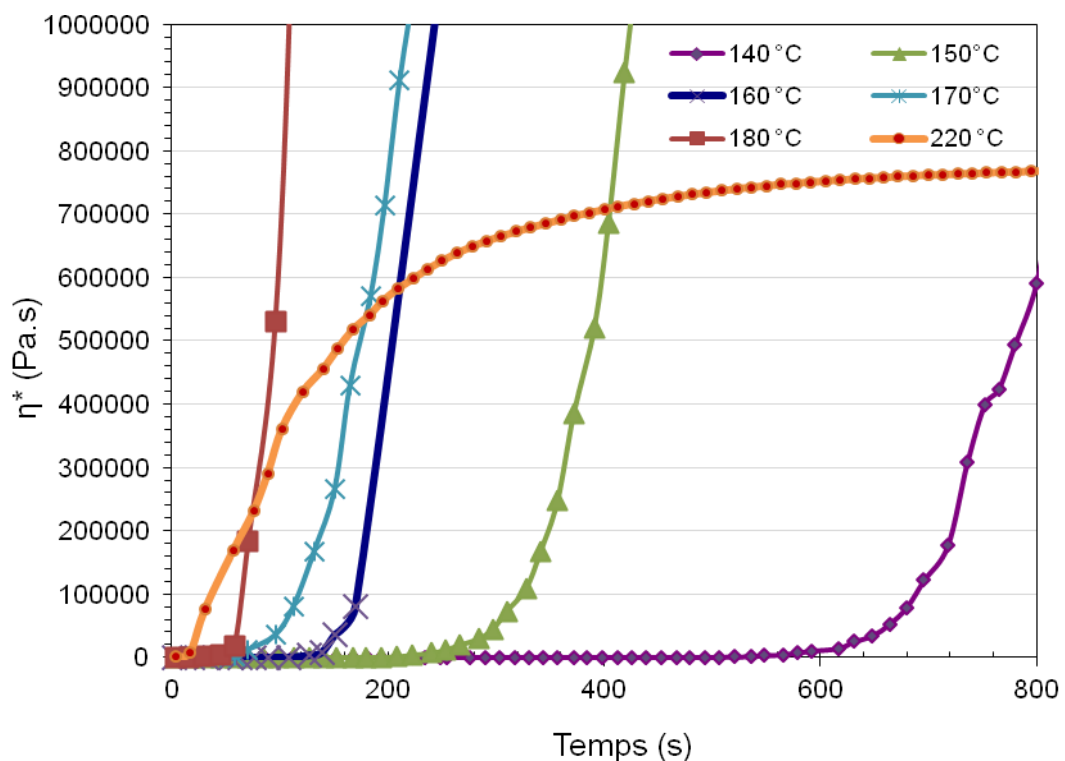


Figure III.12: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4) en fonction du temps aux différentes températures

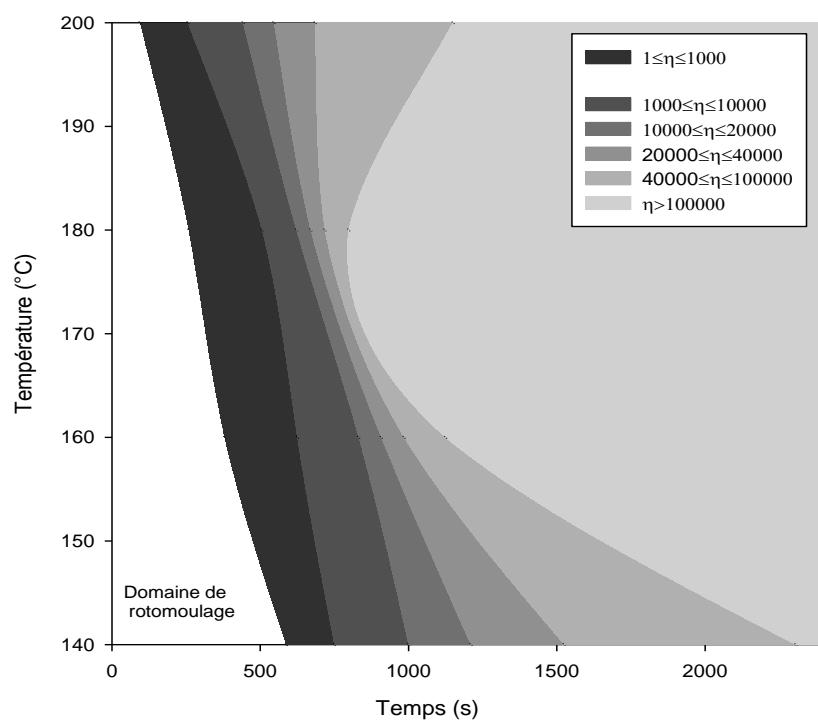


Figure III.13: Courbes d'iso-viscosités temps-température de la polymérisation du système réactif CL/C1/C20 (100/3/3)

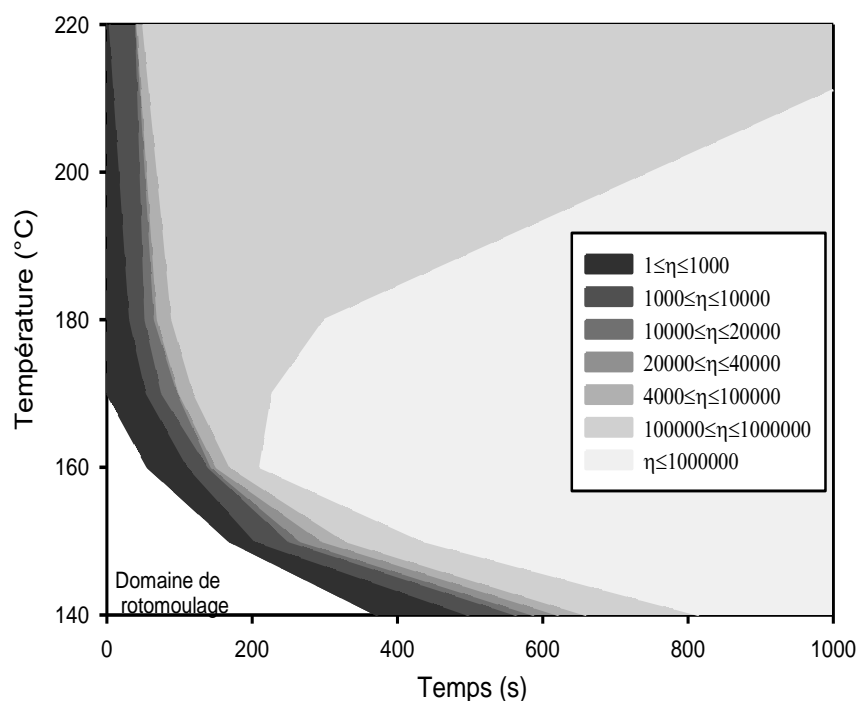


Figure III.14: Courbes d'iso-viscosités temps-température de la polymérisation du système réactif CL/C1/C20 (100/4/4)

L'étude comparative des deux systèmes réactifs considérés, aux mêmes températures de réaction montre que le système CL/C1/C20 (100/4/4) (figure III.14) présente un domaine de rotomoulabilité assez limité par rapport à son homologue le CL/C1/C20 (100/3/3) (figure III.13) ; ceci, est la conséquence de l'augmentation de la composition qui entraîne une diminution du temps d'induction et un accroissement du taux de polymérisation.

Le choix du temps de cycle pour le procédé de rotomoulage nécessite une température de polymérisation qui soit faible afin d'avoir une moindre énergie, avec un temps de latence propice au remplissage du moule. De plus, il a été démontré qu'une température de 150 °C offre les meilleures propriétés mécaniques en traction du polymère [34, 54, 109]. Par conséquent, sur la base des courbes d'isoviscosités des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4), on peut s'attendre que l'opération de moulage peut être bien menée à cette température avec un temps de cycle plus court et en utilisant une moindre énergie.

### **III.2. Critères pour la production des pièces sans défauts en polyamide 6 par le procédé de rotomoulage réactif**

La viscosité du milieu réactionnel doit augmenter lentement au cours de la période où se produit la rotation du corps solide ( $\mu_{SBR} = \eta_{SBR}$ ) (phase de rotation solide) [17].

Comme nous l'avons signalé auparavant, la viscosité de système de polymérisation est un paramètre important dans le procédé de rotomoulage réactif. Sa valeur initiale doit être comprise entre 0,05 et 1 Pa.s [18].

La figure III.15 représente la variation de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps pour le système réactif CL/C10/C20 (100/3/3) à 160 °C. La viscosité initiale mesurée est de l'ordre de 2Pa.s à 160 °C ; de ce fait, le taux de polymérisation est élevé. Ceci va engendrer une répartition non homogène du système réactif sur les parois internes du moule durant le cycle de rotomoulage. Ainsi, sur la figure III.15(b) on observe que



la polymérisation est instantanée dans le moule et que le polymère élaboré n'est pas bien étalé contre les parois du moule de façon homogène et avec une épaisseur uniforme. Donc, cela va conduire à l'obtention d'une pièce défectueuse.

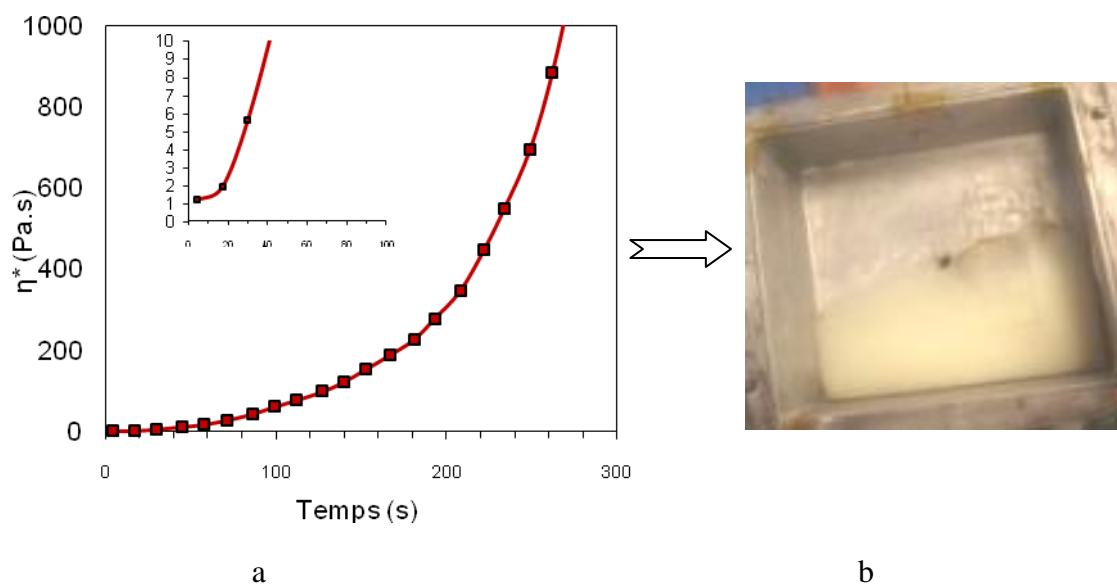


Figure III.15: a, Evolution de la viscosité dynamique de système réactif CL/C10/C20 (100/3/3) à 160 °C ; b, pièce obtenue par rotomoulage

La figure III.16 présente le profil de viscosité du système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) à 150 °C. A partir de ce profil, la viscosité initiale et minimale a été déterminée, comme on peut observer, il y avait un temps d'induction suffisant pour le remplissage de moule. Ainsi le taux d'augmentation de réaction est faible au départ c.à.d. les vitesses de variations  $d\eta/dt$  permettant la formation d'une couche d'épaisseur homogène au cours de rotomoulage. Ceci permet un bon étalement de système réactif sur les parois internes du moule au cours de cycle de rotomoulage.

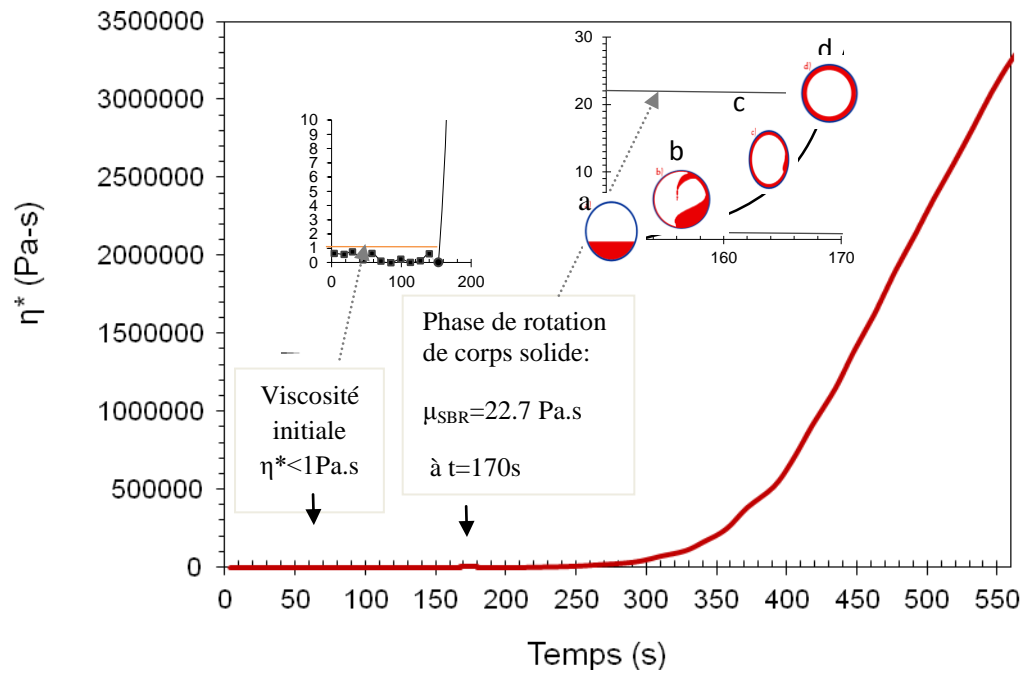


Figure III.16: Profil de viscosité - temps du système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) à 150 °C

La vitesse de rotation des axes primaires et secondaires a été respectivement de 4 et 5 tr/min ( $4 \cdot 2\pi/60$  et  $5 \cdot 2\pi/60$ ) dans le procédé de rotomoulage. Une faible vitesse de rotation a du être employée pour réduire au minimum la formation de bulles [13]. La densité du matériau a été fixée à  $1100 \text{ kg/m}^3$ . L'épaisseur de paroi de la pièce a été de  $0,002 \text{ m}$  et le rayon majeur et mineur du moule étaient respectivement de  $0,125$  et  $0,05 \text{ m}$ . La viscosité maximale de rotation du corps solide dans les conditions indiquées était obtenue en utilisant l'équation (3) suivante [17] :

$$\mu_{SBR} = \frac{0.7652 \rho d}{R \omega^{1.5}} \quad (3)$$

Dans laquelle :

$\mu_{SBR}$  = viscosité atteinte lors de la phase de rotation du corps solide,

$\rho$  = densité du fluide,

$d$  = épaisseur finale de la pièce,

$w$  = vitesse angulaire de rotation ( $W = \sqrt{W_1^2 + W_2^2}$ ),

$R$  = rayon de moule ( $R = \sqrt{R_1^2 + R_2^2}$ )

$$\mu_{SBR} = 0.7652 \times 1100 \times 2 \times 10^{-3} / ((0.125^2 + 0.05^2)^{1/2} * ((5 \cdot 2\pi/60)^2 + (4 \cdot 2\pi/60)^2)^{1.5/2}) = 22.7 \text{ Pa.s}$$

D'après ce calcul, pour avoir une rotation du corps solide, la viscosité devrait être égale à 22,7 Pa.s ; ce résultat est représenté sur la figure III.16. Ainsi, on remarque au niveau de la courbe de variation de la viscosité en fonction du temps que le matériau présente au départ une faible viscosité. On assiste donc, à un état viscoélastique juste avant que la viscosité n'augmente rapidement.

Au vue des résultats obtenus à travers les analyses rhéologiques et thermiques par DSC, la formulation CL/C1/C20 (100/4/4) à 150 °C a été retenue pour la fabrication de corps creux en PA6 avec le procédé de rotomoulage réactif.

#### **IV. Comparaison entre le rotomoulage des pièces PA6 obtenues par voie réactives et par voie fondue**

##### **IV.1. Suivi de procédé de rotomoulage**

Sur la figure III.17 nous avons représenté le diagramme temps-température obtenu avec le système Datapaq au cours du rotomoulage de polyamides 6 industriels type « Capron » présentant des grades de rotomoulage.

Ce diagramme est enregistré en temps réel, après mise en place des thermocouples aussi bien au niveau de l'air interne et de la paroi externe du moule qu'au niveau du four. Nous avons procédé à la mesure de l'évolution de la température T au cours du cycle thermique chauffage - refroidissement. Après étuvage, une masse de 450 g de poudre de polymère est introduite dans le moule ; les paramètres de mise en forme sont les suivants :

- Température du four égale à 350 °C,
- Vitesses de rotation des axes majeur et mineur respectivement de 4 et 5 tr/ min.

Le refroidissement a été accompli au moyen d'un dispositif de ventilation.

Comme le montre la figure III.17, les pics observés sur la courbe de l'air interne du moule, aussi bien au cours du chauffage qu'au cours du refroidissement, correspondent respectivement à la fusion et à la cristallisation de polyamide 6. Ainsi, au cours du cycle de moulage, on distingue quatre différentes étapes : l'induction, l'adhésion de la poudre, la fusion-frittage de la poudre et la fusion-densification [13, 110-111], telles que proposées par

Crawford [13]. Le temps de cycle mesuré à partir de la figure III.17 est de 45 minutes pour une pièce démoulée à 80°C.

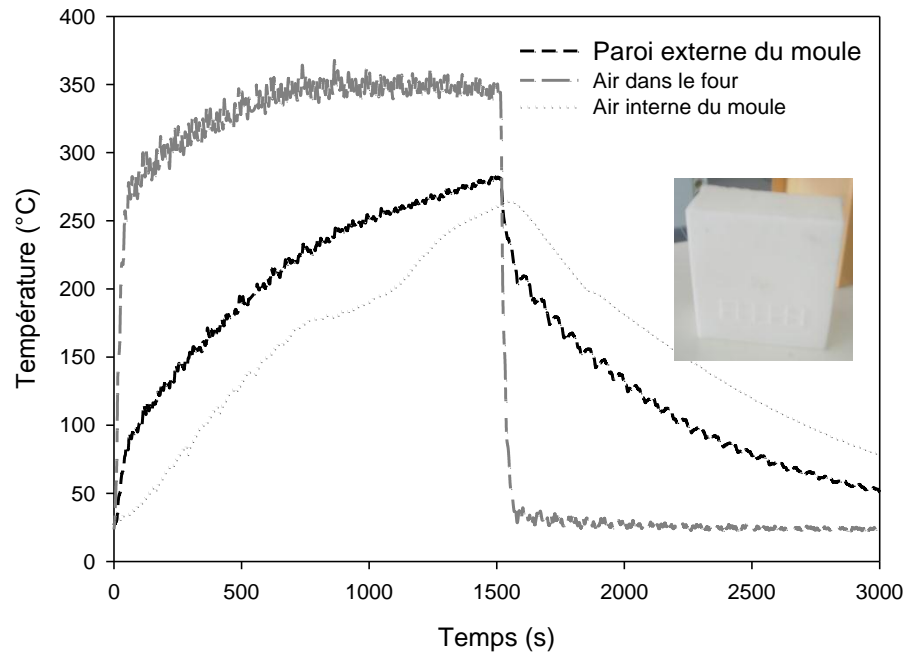


Figure III.17: Variation des températures de l'air dans le four, de la paroi externe du moule et de l'air interne dans le moule, au cours du cycle de rotomoulage de PA6 Capron

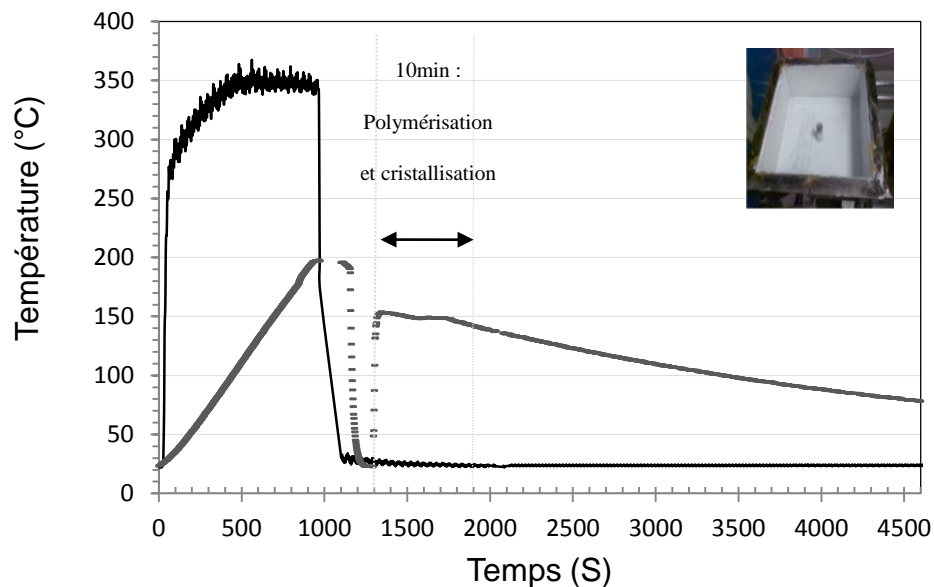


Figure III.18 : Variation des températures de l'air dans le four (-) et de l'air interne du moule (- -) au cours du cycle de rotomoulage de système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) à 150°C polymérisé à l'extérieur de four

Sur la figure III.18, nous avons représenté le diagramme T-t obtenu avec le système réactif CL/C1/C20 (100/4/4) à 150°C au cours du cycle de rotomoulage. Les mesures réalisées en temps réel de la température dans le four et de l'air interne du moule en fonction du temps ont été obtenues grâce au système de télémesure Datapaq. La procédure utilisée pour la mise en œuvre par rotomoulage est la suivante:

- Réglage de la température de four à 350°C
- Préchauffage du moule à une température de 190°C. Cette température est supérieure à la température de réaction afin de tenir compte de la perte d'énergie lors de l'injection du liquide à 80°C.
- Injection du système réactif à travers l'évent (le moule ayant été préalablement purgé par courant d'azote)
- Mettre le moule en rotation biaxiale
- Suivi au cours du cycle des températures au moyen du dispositif de télémesure Datapaq.

On peut accélérer la solidification du milieu en utilisant le système de refroidissement « jet d'eau ».

Le moule est placé dans le four jusqu'à ce que la température requise pour cet outillage soit atteinte. La température du moule est suivie en temps réel à l'aide d'un thermocouple à travers le système de mesure. Lorsque la température désirée est atteinte, le moule est retiré du four et mis en rotation dans une position qui soit adéquate au remplissage. Le tuyau de ventilation est retiré et le matériau est versé dans le moule par le trou de l'évent. On purge le moule avec de l'azote sec. Le tuyau de ventilation est ensuite placé aussi rapidement que possible et le moule est mis en rotation aux vitesses préalablement définies. Une fois terminée et si nécessaire, on lance la dernière étape à savoir le cycle de refroidissement.

En combinant la courbe de viscosité du PA6 obtenue par voie réactive du CL/C1/C20 (100/4/4) à 150°C (figure III.16) avec le cycle de moulage représenté sur la figure III. 18, on montre que le flux du système réactif passe par plusieurs phases. Effectivement, avant le début de la rotation, le liquide forme une flaque au fond du moule. Si  $\eta$  est très faible ( $< 1$  Pa.s), le fluide reste en bas du moule formant une « flache ». Pendant la rotation du liquide [13,112], une couche mince à la surface interne du moule se forme (figure III.16 (a)). L'épaisseur de la couche est dépendante de la vitesse linéaire de rotation ; en effet, la viscosité est proportionnelle à la densité du liquide.

Sur la base de la réaction exothermique de polymérisation, comme le montre la figure III.16, il convient de noter que la chaleur de fusion a entraîné le chauffage du liquide et la légère réduction de la viscosité au cours du moulage, avant qu'il ait commencé à augmenter à nouveau. Si  $\eta$  est plus élevée, le moule peut entraîner une quantité importante du fluide mais sous l'effet de la gravité, des cascades peuvent se former (figure III.16 (b)). Pour une viscosité  $\eta$  plus importante, une épaisseur plus ou moins homogène peut être entraînée (figure III.16 (c)). Enfin, pour une viscosité  $\eta$  limite assez élevée, le fluide se déplace avec la même vitesse que le moule (figure III.16 (d)).

Éventuellement, la viscosité du liquide devient suffisamment élevée à la paroi du moule afin de soutenir l'ensemble du pool, résultant de la rotation du corps solide. Idéalement, la rotation du corps solide doit se produire juste avant que la viscosité de la matière plastique ne commence à augmenter rapidement comme le montre la figure III.16 [13].

#### **IV.2. Caractérisation de PA6 obtenue par le procédé de rotomoulage par les deux voies**

Dans cette partie nous allons procéder à une étude comparative des propriétés thermiques par DSC et mécaniques en traction de deux polyamides à savoir :

- le PA6 « Capron », mis en œuvre par rotomoulage à l'état fondu (figure III.17).
- le APA6 mis en œuvre par rotomoulage réactif à partir du système (CL/C1/C20 (100/4/4) qui a été polymérisé à la température de 150 °C (figure III.18).

Les résultats de suivi des cycles de mise en œuvre par rotomoulage et de l'étude des propriétés thermiques par DSC et mécaniques en traction des polyamides élaborés selon les deux voies (fondue et réactive) sont représentés dans le tableau III de la page 89.

La polymérisation anionique à 150 °C dans le moule de rotomoulage a conduit à un degré de conversion similaire à celui obtenu par rotomoulage par voie fondue (tableau III.1). Ainsi, l'étude comparative des propriétés thermiques des deux matériaux PA6, obtenus aussi bien par voie fondue que réactive, montre que la température de fusion du APA6 (= 224°C) est pratiquement identique à celle du PA6 (= 224.3°C) (voir tableau III.1). Comme nous l'avons signalé auparavant lors de l'étude de l'influence de la température de polymérisation sur la température de fusion de polyamide 6 élaboré, ceci confirme la présence d'une quantité trop faible de monomère caprolactame résiduelle. D'un autre côté, comme on peut le constater sur la figure III.19, le pic de fusion de l'APA6 est plus intense que celui du PA6

conventionnel. En conséquence, le taux de cristallinité plus élevée de l'APA6 se traduit, lors de l'étude des propriétés mécaniques en traction aux faibles déformations, par un module et une résistance à la traction élevés [61].

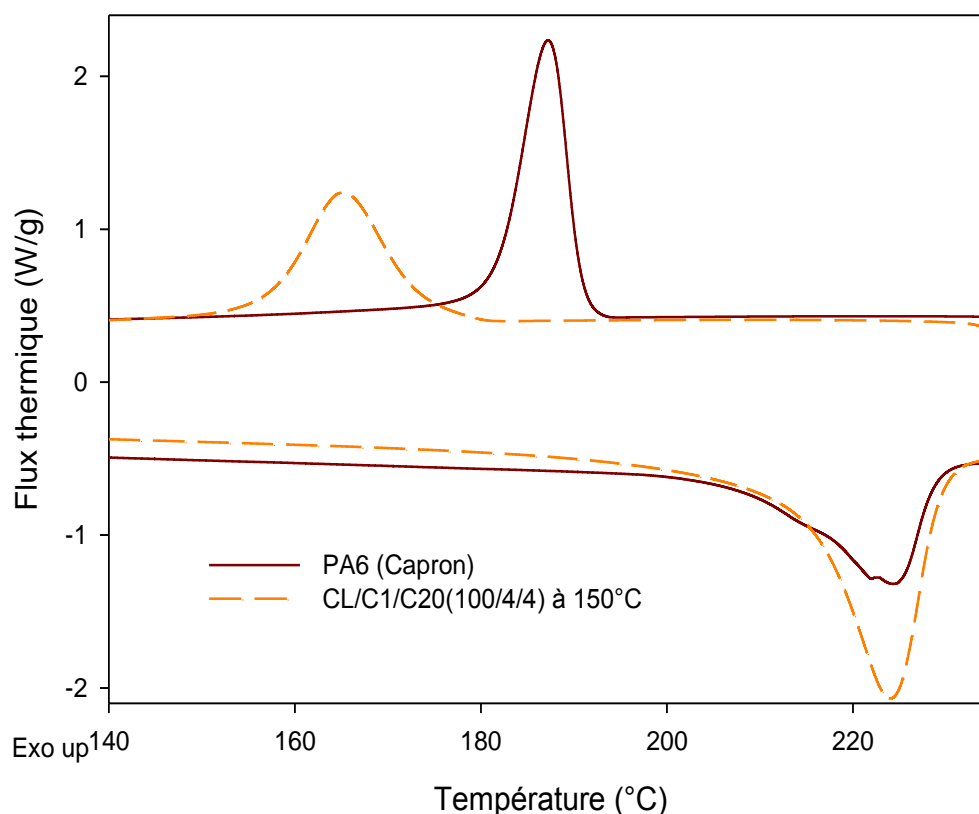


Figure III.19: Courbes DSC de refroidissement (1<sup>ère</sup> descente) et de chauffage (2<sup>ème</sup> montée) de l'APA6 (système réactif : CL/C1/C20 (100/4/4) et de l'PA6 élaborés par rotomoulage

D'un autre côté, on remarque aussi que la température de cristallisation du APA6 est plus faible par rapport à celle du PA6 (figure III-19), ceci confirme que la cristallisation du APA6 a été initiée déjà au cours de la polymérisation puisque ce matériau est élaboré à une température 150°C laquelle est en dessous de la température de cristallisation du PA6 ( $T_c = 187^\circ\text{C}$ ). En conséquence, les noyaux des cristallites étaient nombreux et la taille finale des sphérolites a été relativement faible. En combinant ceci avec le poids moléculaire élevé [18], on pourrait s'attendre à ce qu'une seule chaîne de polymère fasse partie d'un grand nombre de ces petites sphérolites. Ceci suggère une morphologie du polymère dans laquelle les petites sphérolites ont été reliées par un réseau bien développé de Tie-molécules [54]. La

diminution de la température de cristallisation de l'APA6 est avantageuse car elle nous a permis de réduire le temps de cycle.

Sur la figure III.20, nous avons représenté les résultats obtenus lors de l'étude mécaniques en traction des pièces rotomoulées par voie fondue et réactive. On observe globalement au niveau des courbes contraintes-déformation des PA6 obtenues par les deux voies :

- Dans le domaine des faibles déformations, une augmentation notable du module élastique et de la contrainte au seuil d'écoulement du PA6 élaboré par voie réactive à 150 °C par rapport à son homologue obtenu par voie fondue.
- Dans le domaine des grandes déformations une diminution de l'allongement à la rupture dans le cas du PA6 réalisé par rotomoulage réactif.

L'ensemble des caractéristiques mécaniques résultant des essais de traction des pièces rotomoulées par voie fondue et réactive sont résumés dans le tableau III.1 en termes de module d'Young ( $E$ ), de contrainte au seuil d'écoulement ( $\sigma_{se}$ ), et d'allongement à la rupture ( $A_r$ ).

Ces résultats viennent donc confirmer ceux obtenus lors de l'étude des propriétés thermiques de ces matériaux (figure III.19). En effet, on a observé un accroissement de taux de cristallinité dans le cas du procédé réactif.

Comme pour la plupart des polymères semi-cristallins, on pourrait ainsi conclure que les propriétés mécaniques de l'APA6 ont été principalement gouvernées par le degré de cristallinité du polymère et le taux de conversion de la réaction [35]. En outre, une telle polymérisation induite par la cristallisation peut être intéressante du moment qu'elle constitue, par exemple, un moyen de diminuer les contraintes internes [34]. Effectivement, Udipi et al et K. van Rijswijk et al [34- 35], ont montré lors de l'étude des systèmes réactives lactames, que les propriétés mécaniques en traction aux faibles déformations sont plus élevées lorsqu'on travaille à une température de moulage de 150 °C.

Ainsi on peut contrôler les propriétés mécaniques des matériaux de synthèse par la variation de température de polymérisation.



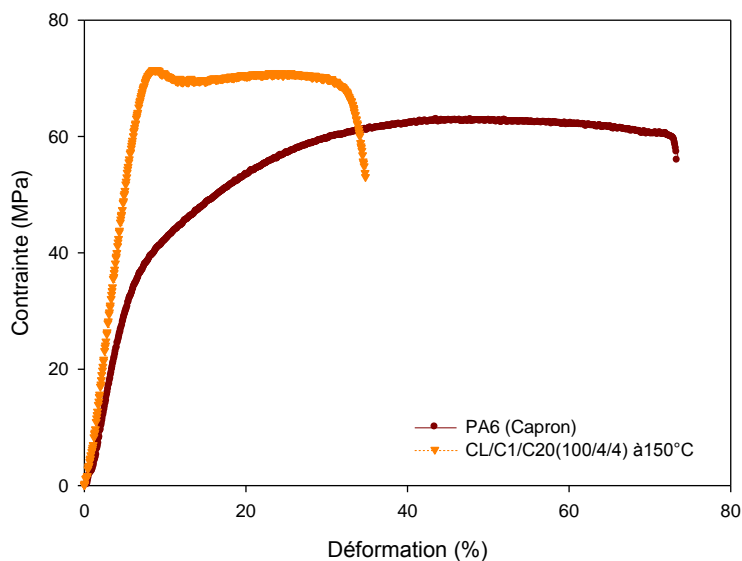


Figure III.20: Courbes contrainte- déformation de PA6 Capron et APA6 à une vitesse de traction de 10mm/min

Tableau III.1: Etude comparative des paramètres de mise en œuvre et des propriétés de polyamide 6 obtenue par le procédé de rotomoulage par voie fondue et réactive

| Procédé de rotomoulage de PA6            | Voie fondue | Voie réactive |
|--|-------------|---------------|
| Température                              | T~240°C     | T=150°C       |
| Temps de cycle                           | t>40 min    | t=15-20min    |
| Rapport de vitesse de rotation (S1/S2)   | 5/4         | 5/4           |
| Point de fusion $T_f$ (°C)               | 224.3       | 224           |
| Taux de cristallinité(%)                 | 28          | 49            |
| Degré de conversion (%)                  | 98.81%      | 98.93%        |
| Viscosité intrinsèque (dl/g)             | 1.07        | 7             |
| Masse moléculaire (g/mol)                | 30778       | 182594        |
| <b>Propriétés mécaniques en traction</b> |             |               |
| Module d'Young (MPa)                     | 750         | 1560          |
| Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)   | 62          | 80            |
| Allongement à la rupture (%)             | 32          | 64            |

## V. Conclusions

La cinétique de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame par ouverture de cycle a été étudiée par DSC et par mesures rhéologiques. La rhéologie est une méthode très sensible pour le suivi in situ des systèmes réactifs. En effet, on peut contrôler l'état d'avancement de la réaction et étudier in-situ un système évolutif. Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre les modifications physico-chimiques qui accompagnent la réaction de polymérisation du PA6 à savoir la cristallisation aussi bien au cours des essais rhéologiques et thermiques que de mise en œuvre par rotomoulage réactif.

L'utilisation de rhéomètre en tant que réacteur chimique permet de suivre la cinétique de la réaction de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame. Ceci permet de choisir les paramètres de mise en œuvre les plus appropriés au procédé de rotomoulage réactif et d'obtenir des pièces de bonne qualité. L'effet des différentes concentrations et combinaisons activateur-catalyseur, ainsi que de la température de polymérisation a été étudié par le suivi de la réaction de polymérisation à travers l'évolution de la viscosité dynamique et le flux thermique en fonction du temps.

Il a été montré que :

- les mécanismes de réaction sont étroitement liés au choix de la combinaison activateur-catalyseur.
- la concentration en système catalytique et la température de polymérisation ont une grande influence sur la vitesse de réaction et les propriétés physiques du polymère.

Le catalyseur C1 a été sélectionné comme étant le plus convenable au procédé de rotomoulage réactif de polyamide6 par rapport à son homologue le C10, car il permet un temps d'induction approprié. Ainsi, les formulations CL/C1/C20 (100/4/4) à la température 150 °C ont été donc suggérées.

Les courbes d'iso-viscosités nous ont permis de délimiter le domaine de rotomoulabilité. En plus, la détermination de la viscosité  $\mu_{SBR}$  par l'utilisation de l'équation de Trône et Gianchandani permet d'assurer une répartition homogène de la matière aux parois internes du moule avant la gélification. Un profil de viscosité  $\eta = f(t)$  du PA6 élaboré par voie anionique pourrait donc être formulé et testé. Enfin, le PA6 obtenu par le procédé de rotomoulage réactif possède un temps de cycle plus court et des propriétés mécaniques en traction aux faibles déformations plus importantes par rapport au PA6 élaboré par voie fondue.

## Chapitre 4

### *Rhéologie à l'interface des matériaux bicouche PE-GMA/APA6: application au procédé de rotomoulage*

#### Sommaire

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>I. Introduction.....</b>   | <b>91</b>  |
| <b>II. Etude de l'interface des systèmes bicouche PE-GMA)/APA6 par rhéologie.....</b>                                     | <b>93</b>  |
| II.1. Protocole expérimental .....  | 93         |
| II.2. Rhéologie des systèmes bicouches .....  | 94         |
| <b>III. Etude des réactions à l'interface des mélanges réactifs APA6/PE-GMA(70/30).....</b>                               | <b>97</b>  |
| III.1. Préparation de mélange modèle pour l'étude rhéocinétique .....   | 97         |
| III.2. Rhéologie des mélanges réactifs APA6/PE-GMA .....  | 98         |
| III.3. Origine de l'augmentation instantanée de la viscosité des mélanges réactifs PE-GMA/APA6 en fonction du temps ..... | 101        |
| <b>IV. Procédé de rotomoulage bicouche .....</b>  | <b>107</b> |
| <b>V. Conclusion.....</b>   | <b>108</b> |

---

#### I. Introduction

L'utilisation de pièces multicouches rotomoulées permet de répondre à des cahiers des charges toujours plus exigeants. Les matériaux multicouches sont extrêmement importants pour des applications dans des domaines aussi variés comme l'optique, l'agroalimentaire ou encore le stockage de produits agressifs, liquides ou gazeux [113]. Un matériau monocouche ne suffit pas pour apporter l'ensemble des fonctionnalités souhaitées. Aussi, la voie des mélanges, ne permet pas de réaliser des matériaux barrières présentant des performances intéressantes au niveau mécanique comme ceux réalisés par le procédé de rotomoulage [114].

L'adhésion des couches à l'interface et la génération d'une interphase sont les paramètres clefs du procédé de rotomoulage bicouche. La création d'ancrages chimique grâce à la réaction chimique aux interfaces peut être utilisée pour améliorer cette adhésion entre les couches [115]. L'utilisation de l'outil rhéologique permet la caractérisation du copolymère généré au niveau de l'interface par réactions chimiques [116].

Ainsi, notre étude consiste à contrôler les réactions aux interfaces entre les deux couches de polymères qui seront élaborées par le procédé de rotomoulage. La mise en forme de la première couche (polyéthylène fonctionnalisé) sera réalisée par voie fondue et l'élaboration de la deuxième couche (polyamide 6) sera effectuée par voie réactive à partir de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame (APA6). Ceci, dans l'objectif de réduire la tension interfaciale et de stabiliser la morphologie à l'interface. Donc, nous allons procéder à une étude comparative pour notre système bicouche, en mettant en œuvre :

- Un système bicouche réactif constitué par le copolymère polyéthylène greffé méthacrylate de glycidyle et par l' $\epsilon$ -caprolactame (PE-GMA/APA6) ;
- Un système bicouche non réactif formé par le polymère polyéthylène et par l' $\epsilon$ -caprolactame (PE/APA6).

Les polyamides possèdent de bonnes propriétés mécaniques avec un module élevé, une bonne résistance chimique et une bonne tenue thermomécanique ; il présente aussi de bonnes propriétés barrières. Toutefois, les polyamides sont sensibles à l'hydrolyse, leurs propriétés mécaniques et dimensionnelles dépendent donc du taux d'humidité. Quant aux polyéthylènes, ils sont réputés pour leur résistance à l'hydrolyse et leur facilité de mise en forme ; ceci, bien que leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques soient limitées.

Bien souvent, le mode de compatibilisation de ces deux polymères consiste en l'ajout d'un certain taux de polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-AM) ou méthacrylate de glycidyle (PE-g-GMA). De ce fait, on va promouvoir l'adhésion à l'interface des deux composants. Notre choix s'est fixé sur le PE-g-GMA, compte tenu de la grande réactivité de la fonction époxyde avec les groupes amines et acides carboxyliques de polyamide 6 [117].

## II. Etude de l'interface des systèmes bicouche PE-GMA/APA6 par rhéologie

### II.1. Protocole expérimentale

Notre finalité est de contrôler les mécanismes réactionnels mis en jeu à l'interface au cours du cycle de rotomoulage, durant la formation de la couche de polymère PA6 par voie anionique sur une couche de PE-GMA. Le suivi des réactions à l'interface PE-GMA/APA6 est réalisé grâce à des mesures rhéologiques.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un assemblage polymère/polymère de type sandwich (bicouche) à l'état fondu à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée dans une géométrie plan/plan ( $\Phi=25\text{mm}$ ) et sous flux d'azote pour éviter toute dégradation. La première couche est le PE-GMA ou le PE, ces matériaux sont préparés par extrusion sous forme de film, et ensuite coupés en disques de 25mm de diamètre. La deuxième couche représente le système réactif de l' $\epsilon$ -caprolactame (APA6). Le disque de PE-GMA ou de PE est déposé sur la géométrie à proximité du moteur et maintenu pendant 5 min à la température souhaitée afin d'obtenir une surface plane. Ensuite, le système réactif est injecté avec précaution au dessus du premier. Le sandwich polymère est alors légèrement comprimé de sorte à maintenir le contact entre les deux couches et éviter les effets de bords tout en assurant un contact intime entre le plateau supérieur et le premier disque du sandwich. Les expériences de balayage en temps dynamique, dans le domaine linéaire, ont été réalisées avec une déformation de 5% et une fréquence angulaire de 1rad/s.

La figure IV.1 représente l'expérience effectuée au moyen du rhéomètre

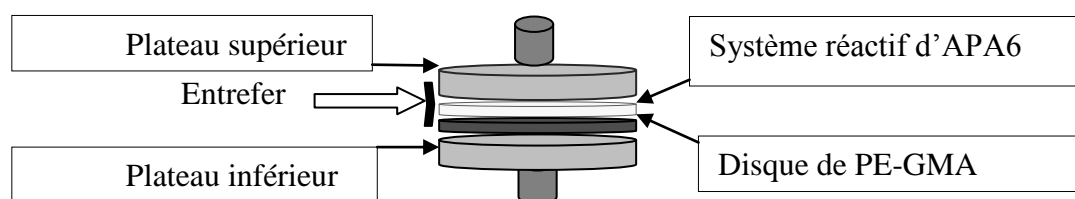


Figure IV.1: Montage expérimental pour la caractérisation rhéologique des bicouches

## II.2. Rhéologie des systèmes bicouches

Nous présentons dans cette partie, les résultats de l'analyse rhéologique relatifs aux bicouches PE-GMA/APA6 (système réactif) et PE/APA6 (système non réactif).

La figure IV.2 présente l'évolution de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps, au cours de la polymérisation du PA6 seul sur une couche de PE-GMA ou de PE ; le système réactif utilisé est le CL-C1-C20 (100/4/4).

L'étude menée dans cette partie a permis de distinguer deux zones de temps (figure IV.2).

Zone 1 [IT 100S]: dans cette zone on note une stabilité de la viscosité dynamique ce qui montre l'absence des réactions de polymérisation et à l'interface entre les deux couches.

Zone 2 [IT 200S]: dans cette zone, la mobilité moléculaire des chaînes est accrue au fur et à mesure que le temps augmente (figure IV.2). Il apparaît que le profil de viscosité de la bicouche PE/APA6 est à peu près semblable au système réactif seul, ceci résulte de l'absence de miscibilité à l'interface entre les deux polymères PE et PA6. Par conséquent, l'augmentation de la viscosité est attribuée seulement à la réaction de polymérisation du système réactif lactames. Aussi, on remarque que la bicouche PE-GMA/APA6, présente un comportement rhéologique différent par rapport à la bicouche PE/APA6 et au système réactif seul. En effet, la présence du copolymère PE-GMA provoque un ancrage chimique à l'interface de la bicouche PE-GMA/APA6 où les chaînes de polyamide 6 qui sont en train de polymériser participent aux réactions de greffage à l'interface et favorise le phénomène d'inter-diffusion des chaînes.

Il découle de cette étude, qu'à l'interface PE-GMA/APA6, les chaînes de PA6 formées décélèrent la cinétique de la réaction de polymérisation du caprolactame ; donc, la viscosité de système bicouche mesurée est influencée par la viscosité et la présence de polymère PE-GMA.

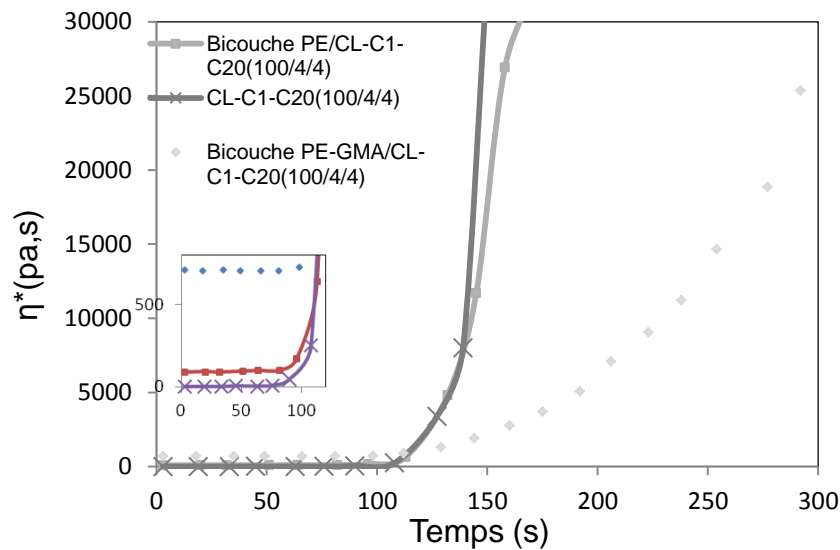


Figure IV.2: Evolution de la viscosité dynamique en fonction du temps de système réactif CL-C1-C20 (100/4/4) et des bicouches PE-GMA/APA6 et PE/APA6 à la température 160°C

Pour analyser les morphologies générées à l'interface des bicouches préparées dans le rhéomètre, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB). L'observation a été réalisée sur des surfaces de rupture des échantillons bicouches élaborés. Ces derniers ont déjà été fracturés à très basses températures par trempe dans l'azote liquide pendant 10 min. Cette méthode permet de conserver intacte la morphologie puisqu'aux basses températures, tous les composants sont à l'état vitreux et ne sont pas déformés lors de l'application de la contrainte à la rupture.

Une métallisation à l'or est ensuite réalisée pour rendre le matériau plus conducteur. Des observations soigneuses donnent les fractographies figurant ci dessous. Nous avons analysé par MEB seulement les bicouches PE-GMA/APA6 car ils sont bien collés lors de la récupération de rhéomètre. Par contre, pour les systèmes bicouches PE/APA6 nous avons constaté une absence totale d'adhésion à l'interface et les deux couches de polymères PE et PA6 sont totalement désolidarisées l'une de l'autre ; de plus, ceci résulte de la tension interfaciale élevée attribuée à la non miscibilité des deux composants. Effectivement, de part leurs caractéristiques physico-chimiques, les différences tant au niveau de la polarité que de la structure cristalline, rendent la miscibilité des deux composants quasi impossible [118]

Ainsi, comme montre la figure IV.3, l'observation des pièces bicouches PE/APA6 réalisées par rotomoulage confirme l'absence totale d'adhésion à l'interface.

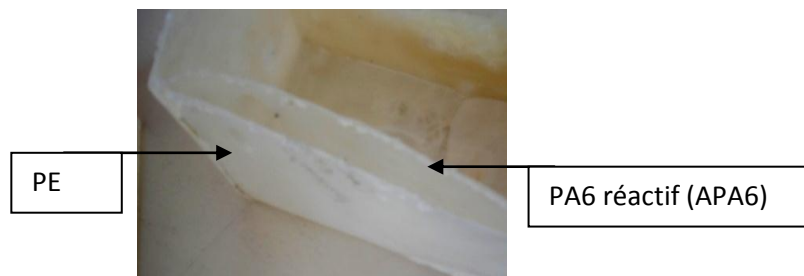


Figure IV.3: Photo de bicouche PE/APA6 élaborée par le procédé de rotomoulage

Concernant les bicouches PE-GMA/APA6 élaborées au rhéomètre, l'observation de la morphologie au MEB (figure IV.4) montre une bonne adhésion à l'interface des deux couches PE-GMA et APA6, caractérisée essentiellement par la continuité de la structure (absence de vide à l'interface). Les interactions physiques et les réactions chimiques se produisant entre le PE-GMA et le polyamide 6, sont à l'origine de la bonne transmission des contraintes observée entre les deux phases, grâce à la création d'une interphase cohésive (figure IV.4).

Nos résultats corroborent ceux de S. Filippi et al. [119] qui ont montré que l'utilisation du GMA (glycidyl méthacrylate) comme compatibilisant conduit à une réticulation aux hautes températures ( $\sim 250^{\circ}\text{C}$ ) car il peut réagir avec les fonctions amines et carboxyles du PA6. Aussi, Koulouri et Kallitsis [120] ont étudié la compatibilisation par voie réactive de divers nylons avec des polyéthylènes fonctionnalisés (PE-g-GMA); ils ont observé une bonne adhésion entre les deux phases, grâce aux interactions physiques et aux réactions chimiques ayant eu lieu en phase fondue entre les composants.

Les avantages d'utilisation des fonctions de GMA ont été associés à la réaction de greffage plus rapide sur des polyoléfinés et sa grande réactivité avec les groupes amines et acides carboxyliques [117]; ceci, lorsqu'on compare le GMA avec les fonctions anhydrides maléiques ou acides acryliques. La structure encombrante du GMA est censée réduire l'auto-réticulation des époxydes et la scission des chaînes. Un autre aspect important est que la



formation de l'eau ne se produit pas pendant la réaction des groupes époxydes avec les COOH ou les NH<sub>2</sub> des polyamides, ce qui empêche l'hydrolyse pendant la fusion du mélange.

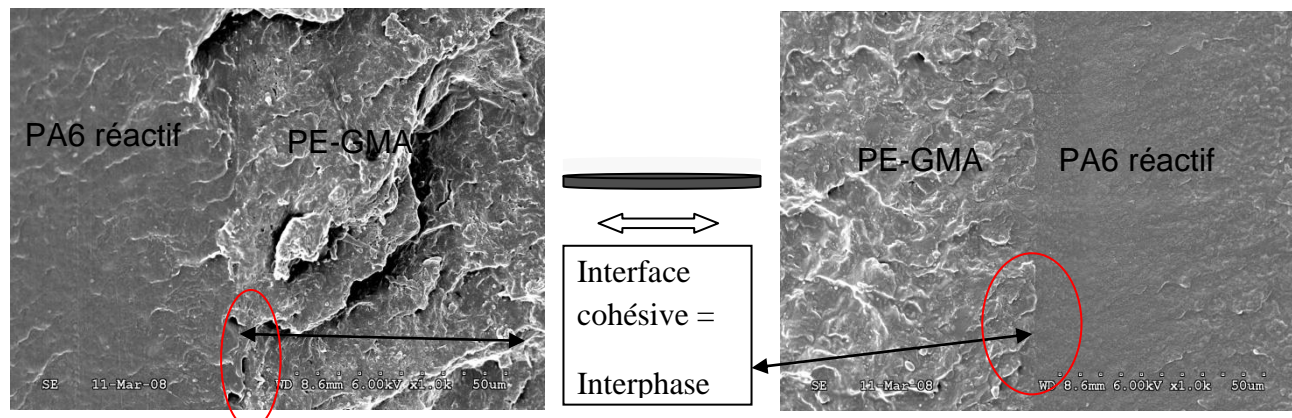


Figure IV.4: Photos MEB de la bicouche PE-GMA/APA6 élaborée par rhéomètre à T= 160°C aux différentes zone de fracture

Afin de comprendre les mécanismes réactionnels à l'interface entre les deux couches de polymères PE-GMA et APA6, le comportement à l'interface entre ces deux polymères sera étudié sur des mélanges PE-GMA/APA6 présentant une aire interfaciale plus grande.

### III. Etude des réactions à l'interface des mélanges réactifs APA6/PE-GMA(70/30)

#### III.1. Préparation de mélange modèle pour l'étude rhéocinétique

Afin d'évaluer la température et le temps du début de la réaction à l'interface de la bicouche PE-GMA/APA6 et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu, nous avons procédé à une étude rhéocinétique sur des mélanges PE-GMA/APA6 à la composition 70/30 préparés dans une extrudeuse baxis corotative. Le débit au niveau de l'alimentation est de l'ordre de 0.3 kg/h et la vitesse de rotation est égale à 290 tr/min. Le profil de la température dans l'extrudeuse de la trémie jusqu'à la filière plate a été réglé de façon à avoir une température de mélange de 130°C en vue d'éviter toute réaction chimique. L'évolution du comportement viscoélastique de ces mélanges a été suivie au rhéomètre dynamique.

## III.2. Rhéologie des mélanges réactifs APA6/PE-GMA

### III.2.1. Mélange PE-GMA/CL-C1-C20 (100/3/3) (70/30)

Les résultats de l'étude rhéocinétique des mélanges PE-GMA/ CL-C1-C20 en fonction du temps, aux différentes températures et vitesses de chauffage sont représentés respectivement sur la figure IV.5 et IV.6. L'analyse de ces courbes montre que :

- La cinétique des réactions chimiques mises en jeu à l'interface augmente avec la température (figure IV.5).
- La température de début de la réaction dépend du temps de contact entre les deux phases (figure IV.6).

L'origine de l'augmentation de la viscosité en fonction du temps et de la température résulte de(s) :

- La polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame en présence du catalyseur et de l'activateur.
- Réactions entre les fonctions amines situées aux extrémités des chaînes PA6 en croissance (en cours de polymérisation) et les fonctions époxydes du copolymère PE-GMA. On assiste ainsi à la formation, in situ, d'un copolymère intermédiaire PE-GMA-Polyamide 6 qui est localisé à l'interface.

Sur la figure IV.7, nous avons comparé le comportement rhéologique du système réactif seul CL-C1-C20 avec le mélange PE-GMA/ CL-C1-C20, les résultats trouvés montrent l'absence de temps d'induction dans le cas du mélange (figure IV. 7), corrélativement on observe une augmentation de la viscosité à  $t=0$ . En conséquence, pour comprendre l'origine de l'augmentation instantanée de la viscosité, nous avons réalisé des mélanges PE-GMA/CL seul, afin de vérifier la faisabilité des réactions entre ces deux composants dans le mélange.

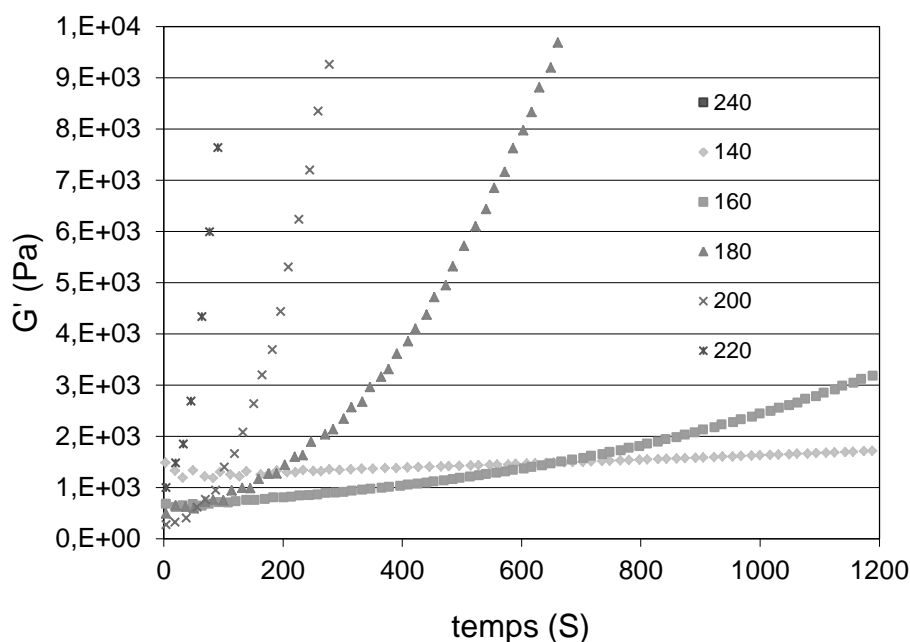


Figure IV.5: Evolution du module de conservation  $G'$  en fonction du temps des systèmes réactifs PE-GMA (70%)/(CL/C1/C20 (100/3/3)(30%) en fonction du temps, aux diverses températures

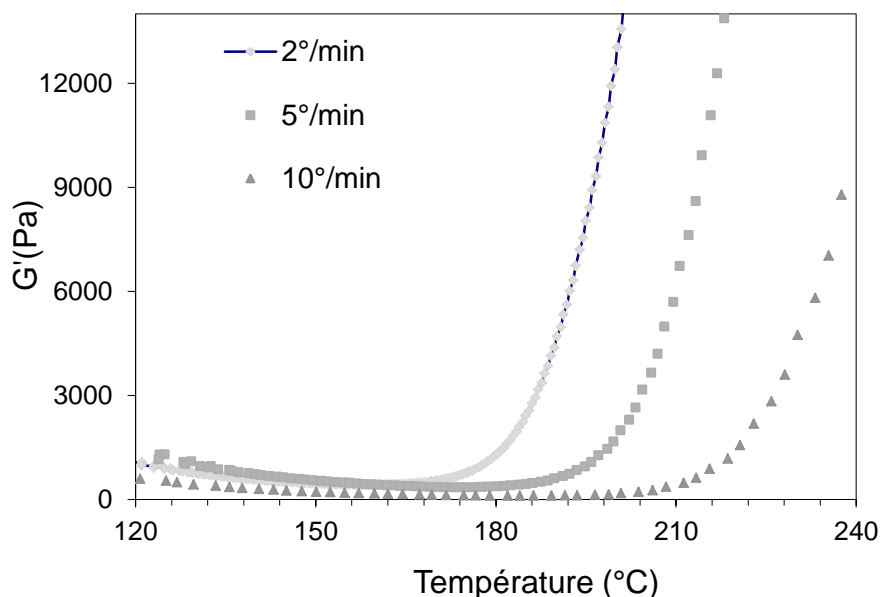


Figure IV.6: Evolution du module de conservation  $G'$  des systèmes réactifs PE-GMA (70%)/(CL/C1/C20 (100/3/3)(30%) en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffage

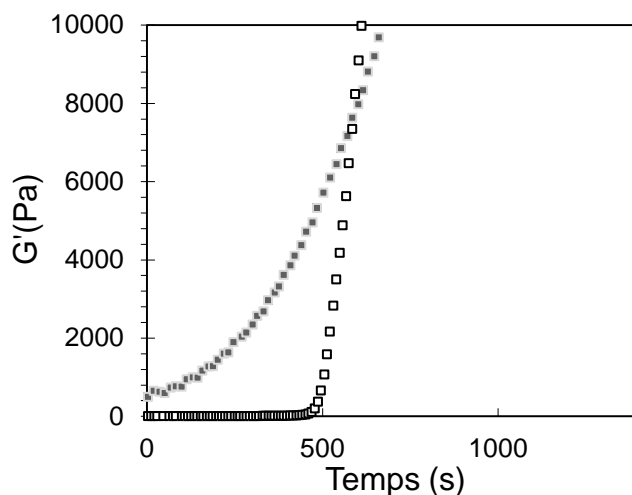


Figure IV.7: Evolution du module de conservation  $G'$  en fonction du temps des systèmes réactifs PE-GMA (70%)/(CL/C1/C20 (100/3/3)(30%)(■) et CL/C1/C20 (100/3/3) à 180°C(□)

### III.2.2. Mélange PE-GMA/CL seul, à la composition massique 70/30

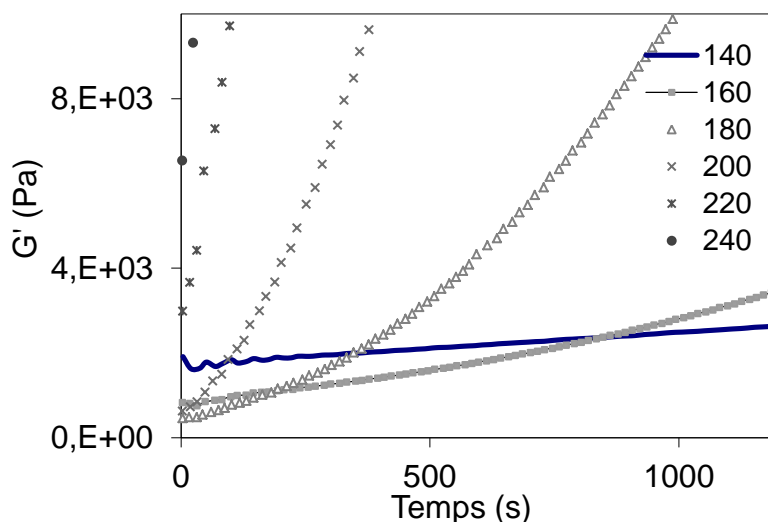


Figure IV.8: Evolution du module de conservation  $G'$  en fonction du temps des mélanges réactifs PE-GMA (70%)/(CL)(30%) aux différentes températures

L'étude du comportement viscoélastique des mélanges PE-GMA /CL seul (70/30) au cours du temps aux différentes températures (figure IV. 8), montre une augmentation du module de conservation en fonction du temps, cette augmentation s'amplifie vers les hautes températures. De ce fait, on peut suggérer la présence des réactions inconvenantes entre les monomères caprolactames libres et les fonctions réactives du PE-GMA. Le contrôle de ces réactions sera effectué par DSC et RMN.

### III.3. Origine de l'augmentation instantanée de la viscosité des mélanges réactifs PE-GMA/APA6 en fonction du temps

Afin de vérifier la présence ou l'absence des réactions entre le CL et le PE-GMA, et comprendre l'origine de l'augmentation de la viscosité, nous avons effectué des analyses thermiques par DSC et spectroscopiques par RMN.

#### III.3.1. Etude thermique par DSC

##### 1- Cas du PE-GMA/CL seul polymérisé en rhéomètre ou en DSC

L'étude thermique de nos mélanges a été réalisée au moyen d'un appareil TA Instrument « DSC 2920 ».

Les courbes de l'analyse thermique par DSC des mélanges (PE-GMA/CL seul) aussi bien extrudés qu'élaborés au rhéomètre, sont respectivement représentés sur les figures IV.9 et IV.10. On remarque sur les thermogrammes trois transitions différentes en fusion et en cristallisation:

- l'apparition au cours du chauffage de trois pics de transitions endothermiques à 70°C, à 106°C et à 124°C ; les deux premiers pics correspondent respectivement à la fusion de l' $\epsilon$ -caprolactame et du PE-GMA. Le troisième peut être relié soit à la formation du copolymère produit de la réaction entre le monomère CL et la fonction GMA, ou bien à la vaporisation de CL qui est emprisonné à l'intérieur de la matrice PE-GMA.
- la présence au cours du refroidissement de trois pics de transitions exothermiques. Le premier apparaît vers 105°C, correspond à la cristallisation du copolymère formé ou bien à la liquéfaction du CL. Le second pic situé à 85°C est associé à la cristallisation de la matrice PE-GMA. Enfin, le dernier localisé à 50°C est attribué à la cristallisation la phase  $\epsilon$ -caprolactame. Pour vérifier si le pic apparaissant vers 105°C correspond à la cristallisation du copolymère ou simplement à un changement d'état physique de CL, nous avons procédé à une analyse RMN.

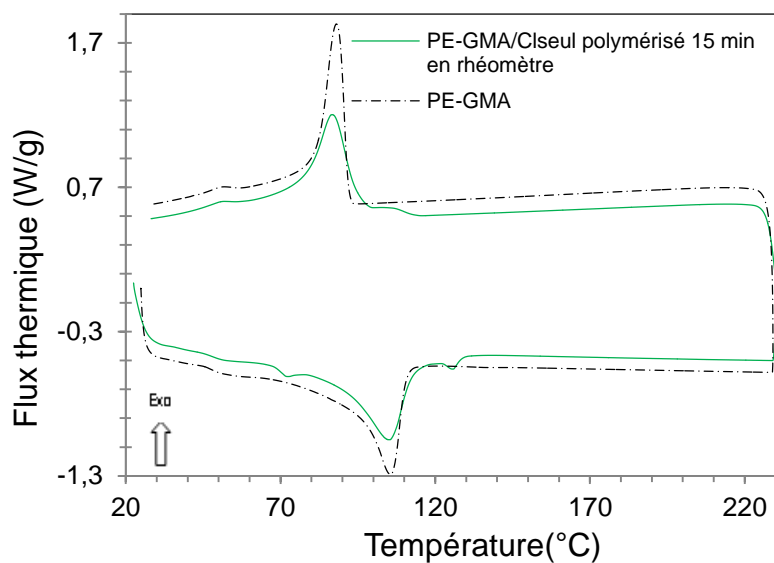


Figure IV.9: Courbes DSC de mélange PE-GMA /CL seul polymérisé en rhéomètre et PE-GMA mesurées à des vitesses de montée et de descente de 10°C/min

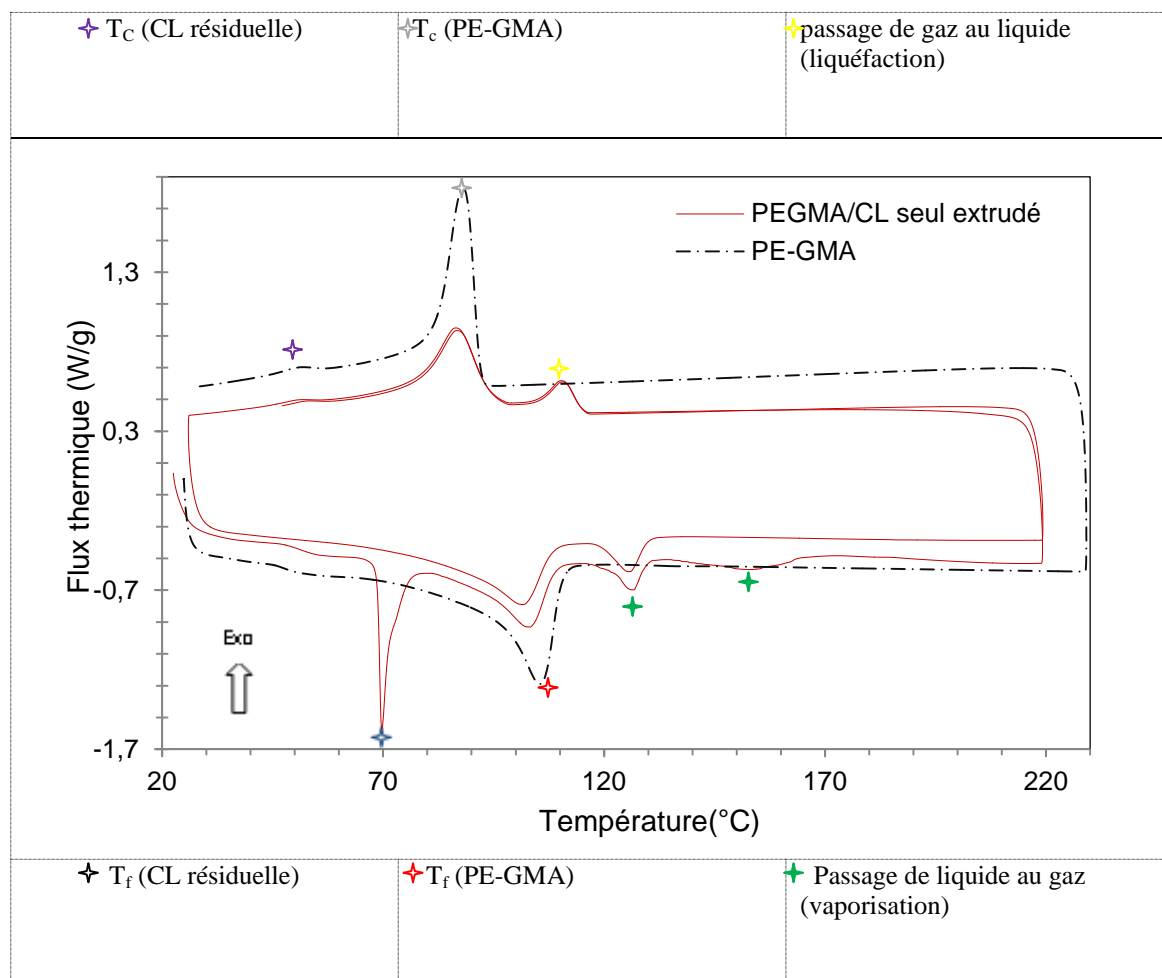


Figure IV.10: Courbes DSC de mélange PE-GMA /CL seul extrudé et PE-GMA mesurées à des vitesses de montée et de descente de 10°C/min

## 2- Cas du CL seul

Pour réaffirmer les résultats ainsi obtenus, nous avons réalisé des essais en DSC et en ATG du CL seul. Les figures IV.11 et IV.12 représentent respectivement les courbes DSC et ATG du CL. On a pu montrer, d'après les analyses effectuées, que les deux pics supplémentaires observés sur les figures IV.9 et IV.10 seraient reliés au phénomène de vaporisation-liquéfaction du monomère CL. Plus loin, une analyse RMN permettra d'affirmer assurément si les deux pics sont effectivement associés aux transitions physiques vaporisation- liquéfaction ou bien simplement dus à la formation d'un nouveau copolymère résultant de la réaction entre le PE-GMA et le CL.

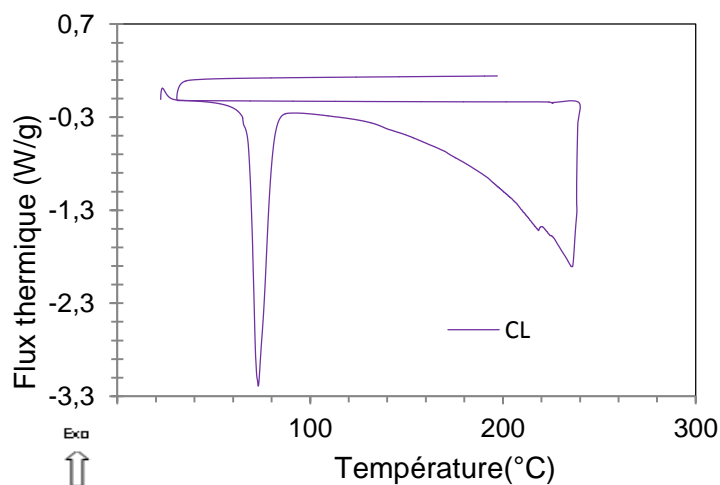


Figure IV.11: Courbes DSC de CL seul mesurées à des vitesses de montée et de descente de 10°C/min.

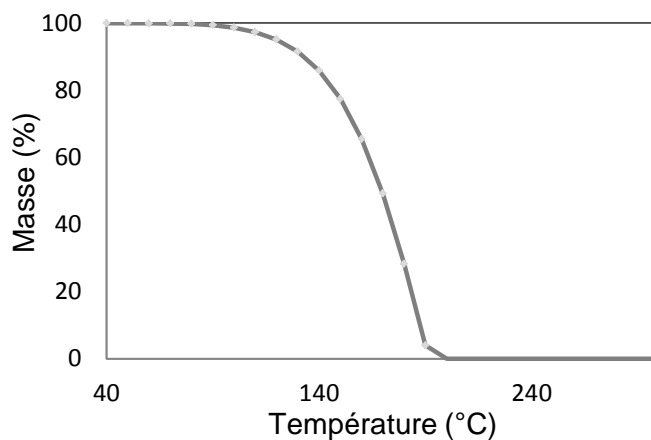
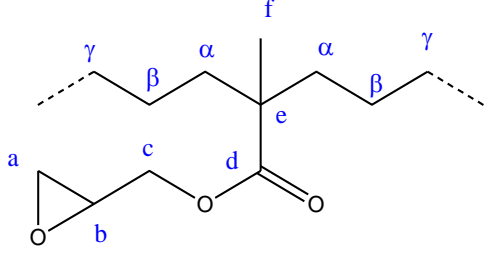
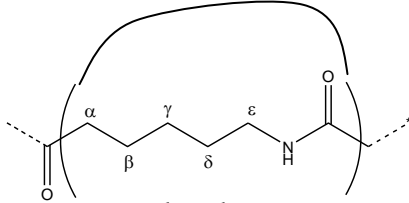


Figure IV.12: Courbe ATG du Cl en atmosphère inerte

## III.3.2. RMN

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence la possibilité de l'existence d'une réaction entre la fonction époxyde du PE-GMA et l' $\epsilon$ -caprolactame. Les spectres RMN de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du CL, PE-GMA et leur mélange ont été enregistrés à 80 et 85°C dans un mélange TCE/C6D6 2/1.

Tableau IV.1 : RMN  $^{13}\text{C}$  de l' $\epsilon$ -caprolactame, PE-GMA et leur mélange.

| $^{13}\text{C}$  |            | Déplacement chimique dans le composé seul (ppm) | Déplacement chimique dans le mélange PE-GMA/CL (ppm) |
|--|------------|---|--|
|  <p>Branchements époxy :GMA</p>              | $\gamma$   | 29.88   | 29.88  |
|  | $\beta$    | 24.93   | 24.93  |
|  | $\alpha$   | 39.80   | 39.80  |
|  | a          | 44.18   | 44.18  |
|  | b          | 49.02   | 49.04  |
|  | c          | 64.71   | 64.72  |
|  | d          | -   | 176.06   |
|  | e          | 46.28   | 46.29  |
|  <p><math>\epsilon</math>- caprolactame</p> | F(C=O)     | 177.85  | Invisible (manque de sensibilité)                    |
|  | $\epsilon$ | 42.64   | 42.75  |
|  | $\delta$   | 31.03   | 30.94  |
|  | $\gamma$   | 30.57   | 30.79  |
|  | $\beta$    | 23.81   | 23.72  |
|  | $\alpha$   | 37.06   | 36.75  |

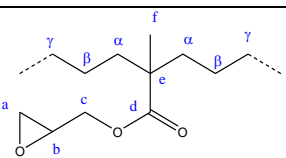
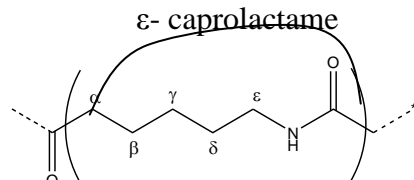
Les résultats de l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ , obtenus sont respectivement reportés dans les tableaux IV.1 et IV.2, en termes de déplacement chimique en ppm. Comme le montre le tableau IV.1, la variation des déplacements chimiques des carbones dans le mélange par



rapport aux composés seuls ( $\epsilon$ -caprolactame et PE-GMA) est non significative. Ainsi sur les spectres enregistrés, aucun autre signal n'est observé que se soit en RMN  $^{13}\text{C}$  ou  $^1\text{H}$ . De même, on note une variation non significative des déplacements chimiques des protons dans le mélange par rapport aux composants seuls (tableau IV.2).

En se basant sur ces résultats, on peut signaler l'absence de réactions entre l' $\epsilon$ -caprolactame et les fonctions GMA ; ainsi on peut affirmer que les deux pics observés en DSC correspondent aux transformations physiques de vaporisation-liquéfaction de l' $\epsilon$ -caprolactame.

Tableau IV.2: RMN  $^1\text{H}$  de l' $\epsilon$ -caprolactame, PE-GMA et leur mélange.

| $^1\text{H}$   |            | Déplacement chimique dans le composé seul (ppm) | Déplacement chimique dans le mélange PE-GMA/CL (ppm) |
|--|------------|---|--|
|  <p>Branchements époxy :GMA</p>             | b          | 2.9375  | 2.941  |
|  | c          | 3.837   | 3.8386   |
|  | a          | 2.493   | 2.495  |
|  <p><math>\epsilon</math>- caprolactame</p> | F(NH)      | 7.53  | 5.21   |
|  | $\epsilon$ | 2.9715  | 2.79   |
|  | $\delta$   | 1.4   | 1.64   |
|  | $\gamma$   | Sous les rais                                   | Sous les rais  |
|  | $\beta$    | Sous les rais                                   | Sous les rais  |
|  | $\alpha$   | 2.3   | 2.25   |

En ce qui concerne les résultats de l'étude rhéologique, on peut relier l'augmentation instantanée de la viscosité en fonction du temps aussi bien à la température qu'à l'auto-réticulation de PE-GMA. Cette réaction est favorisée par les traces d'humidité contenue dans le CL qui serait lui-même emprisonné à l'intérieure de la matrice PE-GMA. En effet, on a remarqué que les groupements époxydes des fonctions méthacrylate de glycidyles ont tendance à réagir sur eux-mêmes sous l'effet de la température (figure IV.5 et IV.8). Ce mécanisme est favorisé sous atmosphère ambiante et peut être catalysé par les traces d'eau présentes ou les fonctions OHsec (non hydratées) qui existent déjà en faibles proportions dans le matériau [121-122].

Le copolymère réactif PE-GMA peut réagir sur lui même de deux manières :

- soit en réticulant par ouverture du cycle, auquel cas il s'établit un pont entre les chaînes de PE-GMA,
- soit en se dégradant par hydrolyse, séparant ainsi le cycle époxy du reste du groupe glycidyle.

D'après le travail de Luston et Vass [123], l'auto-réticulation des époxydes aura lieu préférentiellement vers les températures élevées. Il est donc possible de l'isoler assez facilement des autres réactions. Le mécanisme de l'auto-réticulation des groupements GMA peut être représenté comme suit (figure IV.13):

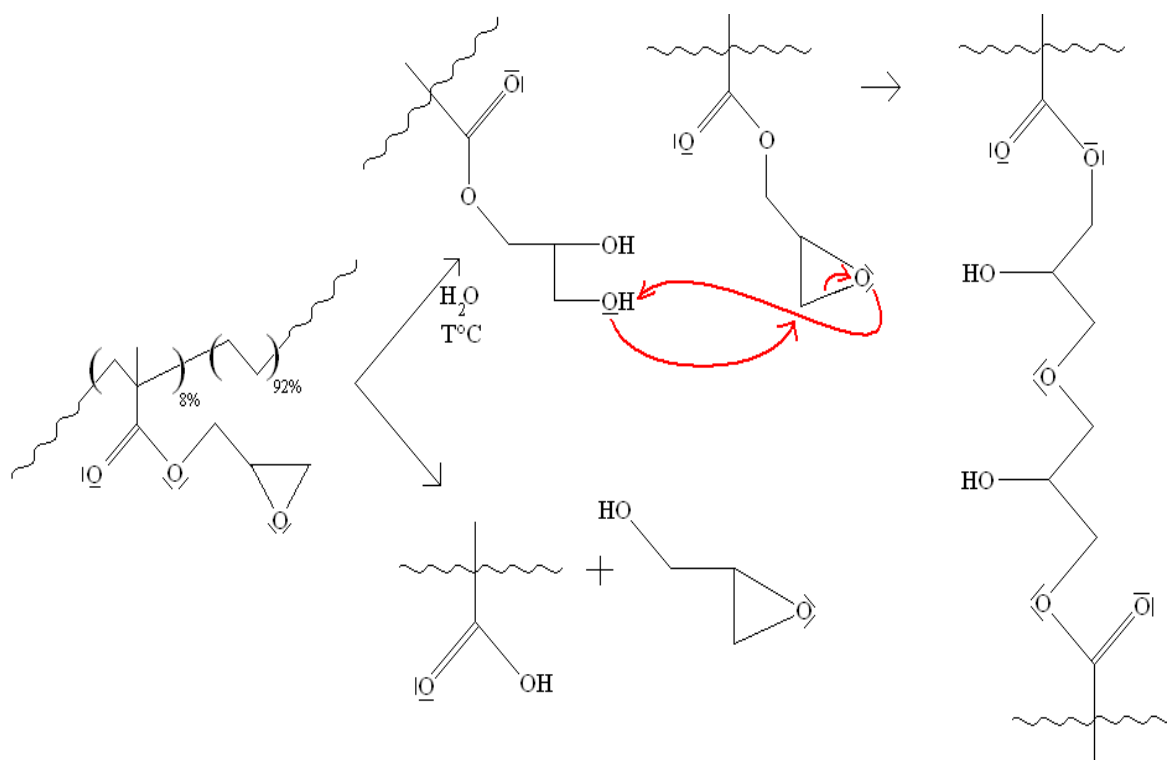


Figure IV.13: Mécanismes d'auto-réticulation du PE-GMA à hautes températures

Pour confirmer les résultats qui considèrent l'auto-réticulation de PE-GMA sous l'effet de la présence de traces d'humidité, nous avons vérifié la stabilité thermique dans le temps du PE-GMA à une température constante à 1rad/s et sous atmosphère ambiante. La figure IV.14 montre que le module de conservation du PE-GMA augmente après une période de temps. Cette élévation de module indique l'ouverture des cycles époxydes des groupements GMA qui va favoriser l'auto-réticulation du PE-GMA [124]. Aussi, il a été montré que le PE-GMA sous atmosphère inerte est très stable à faible cisaillement et pour les températures inférieures à 250°C [124].

Par la suite, les solutions envisagées est de contrôler les traces d'humidité dans le CL et les fonctions GMA, c.à.d. assurer un bon étuvage et travailler sous atmosphère inerte.

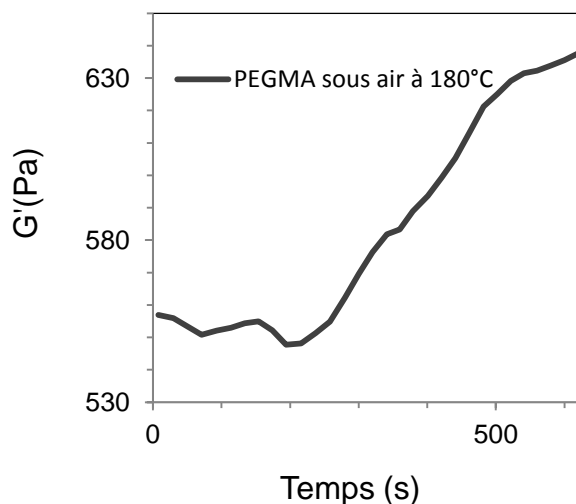


Figure IV.14: Evolution du module de conservation  $G'$  de PE-GMA en fonction du temps sous air à 180°C

#### IV. Procédé de rotomoulage bicouche

Nous n'avons pas pu réaliser des bicouches PE-GMA/APA6, car le matériau dont nous disposons au laboratoire est sous forme de granulés. De plus, nous n'avons pas pu microniser une faible quantité dans l'industrie vu l'absence de rentabilité. Notre étude est

basée juste sur les résultats de l'étude rhéologique qui ont montré une bonne adhésion à l'interface PE-GMA/APA6.

Nous avons essayé de faire une bicouche PE/APA6 par le procédé de rotomoulage, l'injection de système réactif et sa préparation sont effectuées manuellement à travers l'évent, ceci a engendré plusieurs erreurs. En effet, à l'échelle industrielle l'injection de deuxième couche s'effectue à l'aide d'un système automatique (drow box).

## V. Conclusion

Dans cette étude les réactions interfaciales dans une structure sandwich a été étudié dans le but de comprendre le procédé de rotomoulage bicouche.

Le contrôle des mécanismes réactionnels à l'interface PE-GMA et APA6 au cours de l'élaboration de la deuxième couche par rhéologie s'avère difficile. L'adhésion des deux couches à l'interface a été vérifiée par MEB. Ainsi, on peut s'attendre à une cohésion des deux couches obtenues par rotomoulage. Dans le cas de bicouche PE/APA6, on a remarqué l'absence totale d'adhésion à l'interface entre les deux polymères.

L'élaboration des mélanges modèles de PE-GMA/CL-C1-C20 et le suivi par rhéologie nous a permis de mieux comprendre les réactions interfaciales.

Il a été montré que:

- L'existence des réactions secondaires d'auto-réticulation de PE-GMA sous l'effet aussi bien de la présence de traces d'humidité que de l'élévation de la température.
- l'absence de réactions entre les groupements fonctionnels GMA et CL
- Il est fortement recommandé de contrôler l'étuvage et de travailler sous atmosphère inerte.

Notre objectif est de réaliser des pièces bicouches qui possèdent des bonnes propriétés barrières, mais on a trouvé des contraintes notamment au niveau de la machine de rotomoulage qui n'est pas entièrement automatisée et le polymère PE-GMA qui ne se prête pas bien à la micronisation. En effet, on prépare les réactifs manuellement et on n'a pas pu microniser le PE-GMA pour avoir de la poudre ; ainsi, l'injection des matériaux s'est effectuée d'une façon manuelle par versement dans le moule dans le cas de poudre, ou bien à

travers l'évent dans le cas de système réactif liquide. A l'échelle industrielle, le producteur de résines Total Petrochemicals et le constructeur de machines italien Persico se sont associés pour développer une technique destinée à la production de réservoirs à carburant par rotomoulage. Elle est fondée sur la technique du rotomoulage multicouche. Les réservoirs sont produits sur des machines entièrement automatisées [60]. Ils combinent un cœur moussé en polyéthylène métallocène et plusieurs couches de polyamide 11 du chimiste Arkema. Cette matière a été choisie pour leurs excellentes propriétés barrière.

## Chapitre 5

### *Elaboration des nanocomposites polyamide 6/organo-argile par le procédé de rotomoulage réactif*

#### Sommaire

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Introduction.....</b>  | <b>110</b> |
| <b>II. Etude des nanocomposites APA6/montmorillonite organophile I.24TL .....</b>                        | <b>112</b> |
| II.1. Etude rhéocinétique de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -Cl en présence de I.24TL..... | 112        |
| II.2. Etude des nanocomposites APA6/I.24TL élaborés par rotomoulage réactif.....                         | 114        |
| II.2.1. Analyse de la dispersion par diffraction des rayons X .....                                      | 114        |
| II.2.2. Caractérisation de la morphologie par MEB .....  | 116        |
| II.2.3. Propriétés thermiques des nanocomposites APA6/I.24TL .....                                       | 121        |
| <b>III. Conclusion.....</b>  | <b>124</b> |

---

#### I. Introduction

Les nanocomposites à matrice polymère constituent une nouvelle classe de matériaux particulièrement étudiée depuis une vingtaine d'années [84]. Cet engouement pour ce type de matériaux s'explique par une amélioration des propriétés, en comparaison avec celles des composites conventionnels, telles que les propriétés mécaniques, barrières ou encore la tenue au feu [84]. Ceci laisse entrevoir de nombreuses applications dans plusieurs domaines comme l'automobile ou l'emballage. L'idée originale de ce travail est d'incorporer les nanocharges lamellaires dans un polyamide 6 élaboré par rotomoulage réactif et donc de tester la faisabilité de mise en œuvre de nanocomposites polyamide 6/argile par ce procédé.

Les charges organophiles utilisées dans notre étude présentent une réactivité avec le polyamide 6 ; ceci, va donc favoriser leur dispersion dans le monomère  $\epsilon$ -caprolactame. La voie utilisée pour élaborer les nanocomposites dans notre étude passe par la polymérisation in-situ. La figure V-1 représente les modifications chimiques pouvant avoir lieu dans le milieu fondu au cours de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame à l'interface des lamelles d'argiles [126]. La première étape consiste à verser l'argile dans le monomère, les molécules de l' $\epsilon$ -caprolactame vont ainsi se loger dans les interstices de la charge organophile. La deuxième étape est l'injection de ce pré-mélange dans le moule qui va jouer le rôle d'un réacteur. Au cours du cycle de rotomoulage, la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame va s'opérer, les macromolécules de PA6 en croissance écartent les feuillets, participant ainsi à la dispersion de ces derniers de manière individuelle.

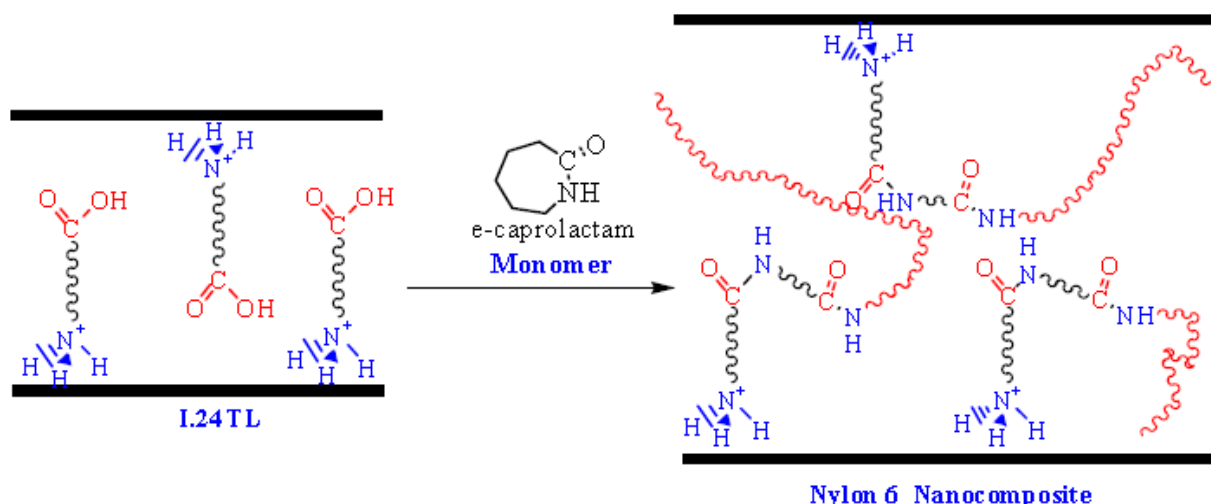


Figure V.1: Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite PA6/I24TL [126]

Les caractérisations physico-chimiques comme la diffraction des rayons X et les observations morphologiques viendront apporter des informations précises sur l'état de dispersion et la nature des interactions. La finalité de ce travail est l'étude de la faisabilité d'élaboration de nanocomposites à matrice polyamide par le procédé de rotomoulage réactif.

## II. Etude des nanocomposites APA6/montmorillonite organophile I.24TL

### II.1. Etude rhéocinétique de la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame en présence de I.24TL

Sur la figure V.2, nous avons représenté la variation de la viscosité dynamique complexe du système réactif CL/C10/C20 (100/3/3) seul ainsi que de ses homologues CL/C10/C20 /I.24TL chargés aux différents taux massiques de montmorillonite organophile en fonction du temps, à la température 180 °C.

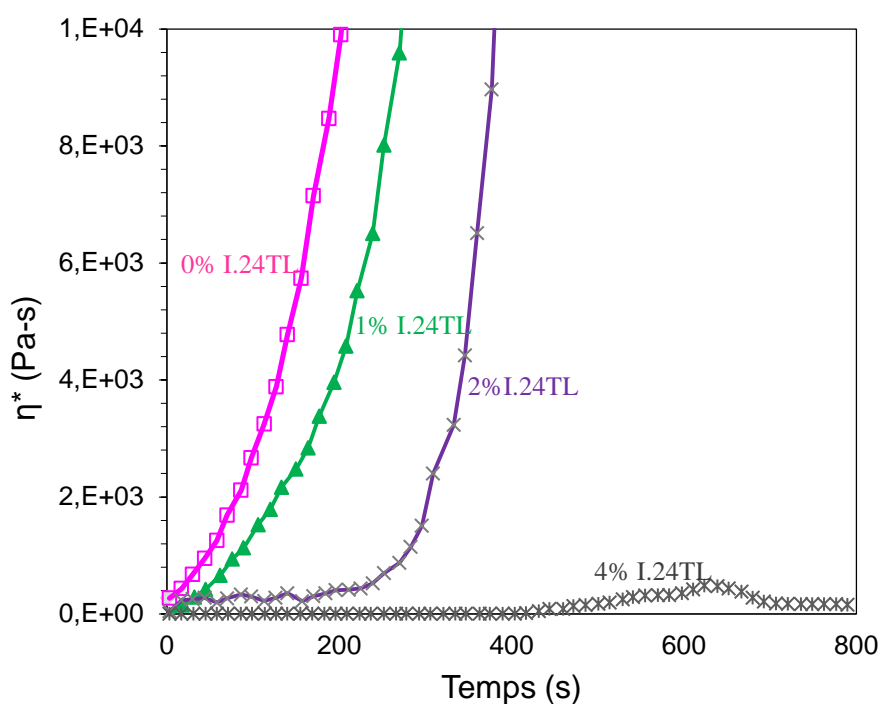


Figure V.2: Variation de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL/C10/C20 /I.24TL chargés ou non en fonction du temps à 180°C



Comme le montre la figure V.2, on observe une distinction au niveau de la variation de la viscosité en fonction du temps à la température d'étude, entre le système réactif CL/C10/C20 exempt de charge à la composition 100/3/3 et des systèmes analogues CL/C10/C20 /I.24TL élaborés aux différents taux massiques de nanocharges. En effet, la présence des nanocharges retarde le démarrage de la polymérisation au niveau de l'étape de l'amorçage à travers la faible variation de la viscosité aux premiers instants.

Ces effets inhibiteurs sont d'autant plus importants que la quantité de nanocharges I.24TL dans le système réactif est élevée. Effectivement, on remarque sur la figure V.2 que notamment pour les systèmes refermant 2 et 4% de nanocharges, la réaction de polymérisation advient tardivement avec une vitesse de démarrage de la réaction plus faible que celle du système réactif seul. De plus, la viscosité du mélange à 4% de nanocharges accuse une décroissance après avoir montré une légère tendance à l'augmentation. Il est évident, d'après ces résultats que les nanocharges se sont comportés comme des inhibiteurs de la polymérisation, compte tenu de la présence de trace d'humidité même après un étuvage très poussé, comme cela a été reporté dans la littérature [127-128]. Ce phénomène de réabsorption de l'humidité ambiante au cours de la manipulation des nanocharges a été également signalé par Pattanayak et al. [129] ; généralement tous les nanocomposites contiennent des molécules d'eau dans les interstices de l'argile [128].

D'autre part, la figure V.2 montre l'influence des nanocharges sur l'évolution de la viscosité durant la PACL. Ainsi, en comparant les résultats obtenus pour le système sans nanocharges par rapport à son homologue contenant seulement 2% de I.24TL, on remarque qu'au delà d'une valeur de 1000 Pa.s, l'accroissement de la viscosité en fonction du temps est plus soutenu dans le cas du système chargé. Ceci résulte de l'effet nucléant des nanocharges qui entraîne une accélération de la cinétique de cristallisation et donc une augmentation de la viscosité [130].

## II.2. Etude des nanocomposites APA6/I.24TL élaborés par rotomoulage réactif

### II.2.1. Analyse de la dispersion par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'accéder à l'espacement entre feuillets dans le nanocomposite et de suivre l'évolution de l'insertion du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile. En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg ( $2d\sin(\Theta) = n\lambda$ ) donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice. En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière et ainsi, il n'y aura plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme.

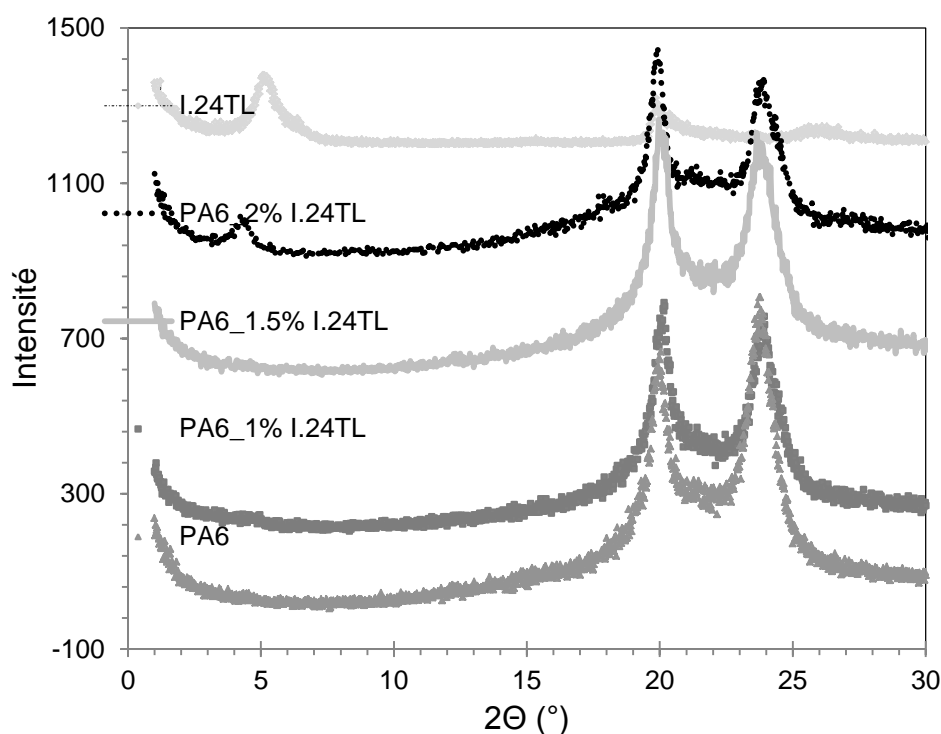


Figure V.3: Spectres de diffraction des rayons X de montmorillonite I.24TL et des nanocomposites APA6/I.24TL réalisés de 1-30° avec 2 deg/min

La structure lamellaire de l'argile a été suivie par diffraction des rayons X grâce à la raie basale  $d_{001}$ . La figure V.3 représente les spectres de diffraction des rayons X de nanoargile I.24TL et des nanocomposites APA6/I.24TL aux différentes compositions réalisés dans une plage d'angle  $1-30^\circ$  et avec une vitesse de balayage de 2 deg/min. Le tableau V.1 reprend les valeurs de distance caractéristique  $d_{001}$  et de l'angle associé de l'argile I.24TL.

Comme le montre la figure V.3, on trouve une distance entre feuillets de  $17,4\text{\AA}$  pour l'argile I.24TL (tableau V.1).

En présence de la montmorillonite dans les nanocomposites APA6/I.24TL élaborés par rotomoulage réactif on remarque que :

Aux faibles concentrations (1% et 1.5% de I.24TL), les matériaux ne présentent aucun pic de diffraction des rayons-X caractéristique de la distance séparant deux feuillets successifs de l'argile (figure V.3) ; ceci est attribué à l'individualisation des feuillets de la charge. En effet, cette disposition est favorisée par les interactions qui s'établissent entre les fonctions amines et acides du PA6 et la surface de la montmorillonite. De ce fait, on peut prétendre à l'obtention d'un nanocomposite exfolié.

Aux concentrations élevées (2% de I.24TL), le pic de Bragg évolue progressivement vers des angles plus faibles ; donc, l'espace entre les feuillets de l'argile augmente. En effet, la distance interfoliaire mesurée est égale à  $20,5\text{\AA}$  alors que dans le cas de I.24TL seul elle n'est que de  $17,4\text{\AA}$  (tableau V.1). Cette augmentation peut être la conséquence de l'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets des montmorillonites. Ainsi, on peut présumer que les feuillets ne sont pas individualisés et restent organisés ; on parle également d'agglomération des argiles, car on voit réapparaître le pic de diffraction des rayons X caractéristique de la montmorillonite (figure V.3, tableau V.1).

Tableau V.1: Valeurs de la distance caractéristique  $d_{001}$  et de l'angle associé de la montmorillonite I.24TL

| Echantillon     | $2\theta$ | $d (\text{\AA})$ |
|-----------------|-----------|------------------|
| I.24TL          | 5.08      | 17.4             |
| PA6/I.24TL 1%   | -         | -                |
| PA6/I.24TL 1.5% | -         | -                |
| PA6/I.24TL 2%   | 4.32      | 20.5             |

Les spectres DRX de l' $\epsilon$ -caprolactame (CL) en présence de deux concentrations différentes d'argiles sont présentés dans la figure V.4. On remarque que le plan de base de l'argile dans les mélanges CL/I.24TL a disparu ; ceci, indique que la plupart des feuilles sont désordonnées au sein du monomère CL et qu'une intercalation du monomère entre les feuillets de l'argile a eu lieu.

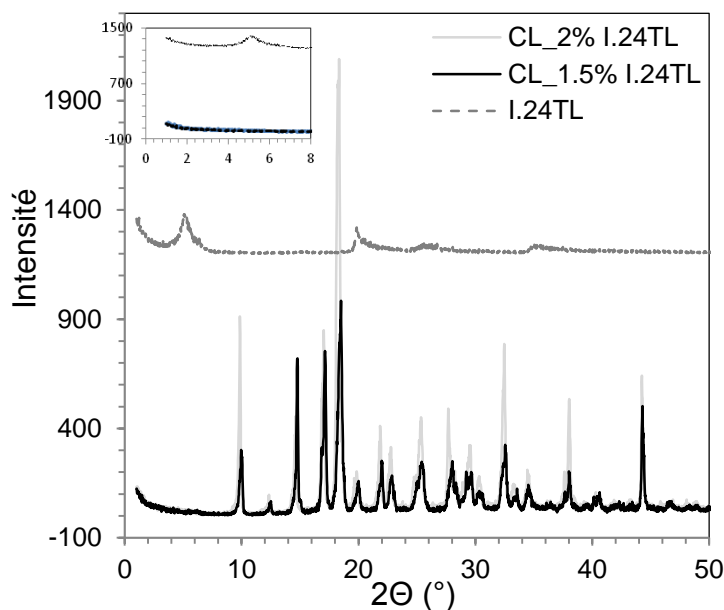


Figure V.4: Spectres de diffraction des rayons X de montmorillonite I.24TL et des mélanges CL/ I.24TL réalisés de 1-30°, à 2 deg/min

### II.2.2. Caractérisation de la morphologie par MEB

Les photos de la figure V-5 représentent les faciès de rupture des nanocomposites APA6/I.24TL aux compositions massiques de 1% et 2%, pour deux grossissements différents : 1% (photos a et b) et 2% (photos c et d). Notre objectif dans cette étude est de comprendre l'état de dispersion des montmorillonites organophiles au sein de polyamide 6 et confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

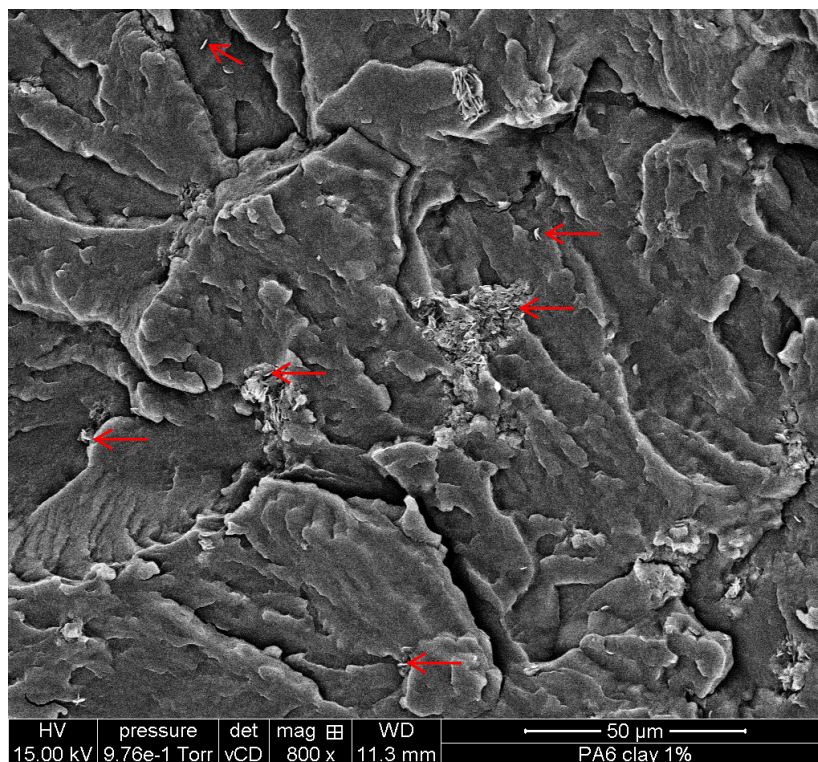


Photo a : PA6/I.24TL (1%)

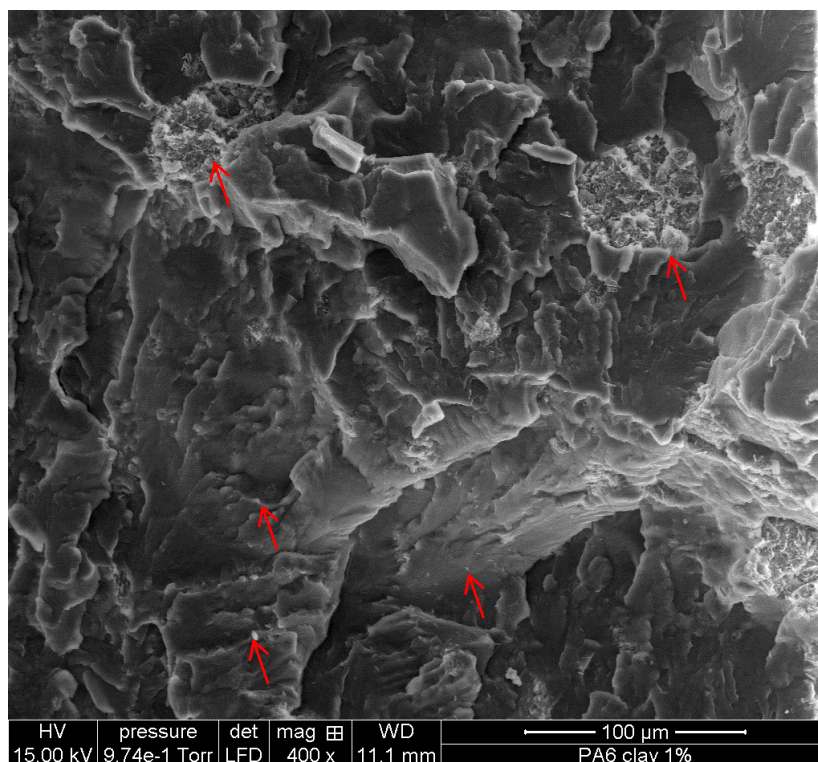


Photo b: PA6/I.24TL (1%)



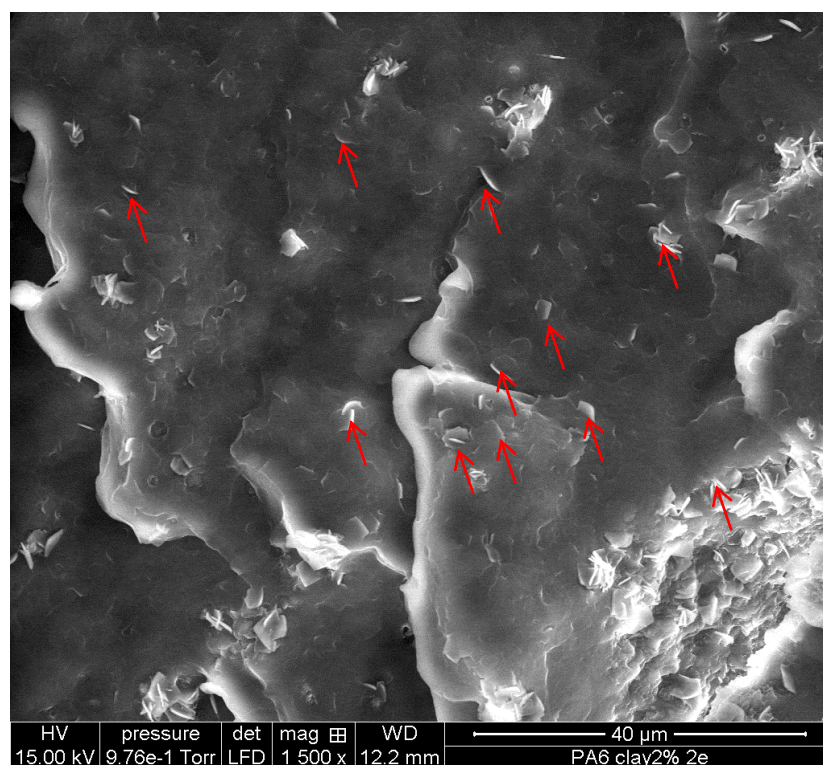


Photo c: PA6/I.24TL (2%)

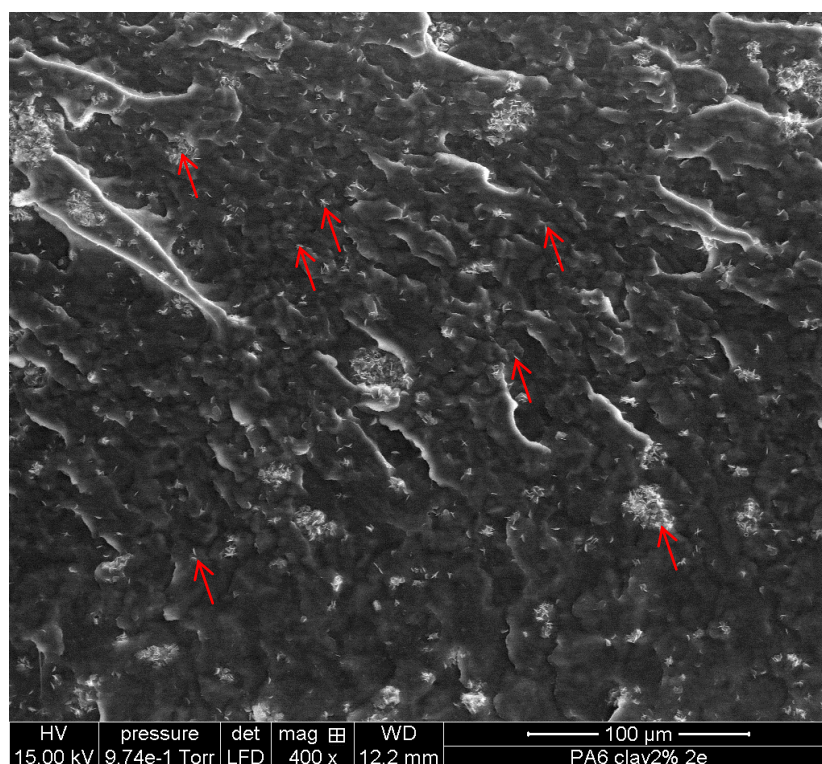


Photo d: PA6/I.24TL (2%)

Figure V.5 : Photos MEB des nanocomposites APA6/I.24TL aux compositions massiques de  
1% (a et b) et 2% (c et d)

Sur les photos a et b de la figure V-5, on observe la présence d'agrégats de feuillets d'argile qui sont indiqués par des flèches. Ces agrégats ont des tailles différentes ce qui signifie que l'état de dispersion somme toute obtenu pour ces matériaux n'est pas homogène ; donc, nous ne sommes pas parvenu à isoler tout les feuillets de manière indépendante lors de la dispersion. Au sein de ces particules, quelques uns de ces feuillets sont séparés régulièrement par la matrice.

Même si la teneur en argile passe à 2% en masse (figure V-5, photos c et d), l'état de dispersion final n'est pas pour autant amélioré. Pour ces nanocomposites, on observe toujours des agrégats de feuillets dont les tailles sont variables, pareillement aux systèmes chargés à 1%. Les agrégats sont constitués de particules primaires gonflées, réparties et orientées de façon aléatoire. Ces agrégats emprisonnent par ailleurs de matrice PA6.

Les observations morphologiques réalisées au MEB (figure V.5), nous ont permis d'émettre quelques critiques notamment en ce qui concerne le mode opératoire utilisé dans la dispersion des nanocharges dans le monomère qui s'est avéré non éloquent. Ainsi, pendant la préparation des mélanges monomère/charge (CL/I.24TL), il aurait fallu soumettre la préparation à un cisaillement suffisamment important afin de permettre une meilleure désagrégation de la montmorillonite et obtenir des feuillets d'argiles réparties dans le monomère de manière individuelle. La pale d'agitation utilisée s'est avérée la plus convenable pour la dispersion des nanocharges types montmomorillonite ; par contre, le moteur préposé pour l'agitation présente des limites au niveau du cisaillement généré, puisqu'il ne peut pas dépasser les 2000 tr/minute. Ainsi, pour imposer de plus forts cisaillements à la préparation CL/I.24TL, on devrait se servir d'autres dispositifs comme l'Ultra Turax ou la sonde à ultrasons qui sont plus efficaces dans la dispersion à l'échelle de feuillets ; ces instruments permettent de réduire la taille des agrégats et de les répartir de façon uniforme dans le milieu.

Dans notre cas, la dispersion des feuillets de MMT a été relativement facilitée par l'écartement originel des feuillets ; de ce fait, nous avons obtenu des agrégats plus nombreux

et plus petits (figure V.5). Cependant, comme l'état d'exfoliation n'a pas été atteint, nous rejoignons les observations de Pattanayak et al. [129] qui ont remarqué que même sous fort cisaillement et en présence d'un ion modifiant réactif, les conditions sont loin d'être suffisantes pour atteindre l'état de dispersion optimum à savoir l'exfoliation.

On peut conclure que la notion d'exfoliation, couramment employée dans la littérature quand aucun pic de diffraction des rayons X n'est observé, est plus subtile à définir lorsque l'on observe la morphologie globale des nanocomposites. La caractérisation par diffraction des rayons X permet de mesurer précisément les distances interfoliaires des particules intercalées mais ne donne aucune information sur la quantité de montmorillonite exfoliée dans la matrice [131]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction [132-133] à savoir que :

- les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction.
- trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté,
- la distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie.
- les amas contiennent trop peu de plaquettes, le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [132, 134-135].



### II.2.3. Propriétés thermiques des nanocomposites APA6/I.24TL

Les courbes DSC des nanocomposites APA6/I.24TL aux différentes compositions obtenues lors de la première montée en température (chauffage), de la première descente en température (refroidissement) et de la seconde montée en température (chauffage) sont représentées respectivement sur les figures V.6, V.7 et V.8. Les résultats de l'analyse DSC obtenus pour les différents matériaux APA6 chargés en nanoargile sont reportés dans le tableau V.2, en termes de températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) ainsi que de pourcentage de cristallinité ( $\chi_c$ ).

On remarque sur les figures V.6, V.7 et V.8 que le PA6 et les nanocomposites présentent deux pics différents :

- le premier apparaît sous forme d'un pic endothermique aux alentours de 220°C et repéré lors de la montée en température ; il correspond à la fusion du polymère (figures V.6 et V.8).
- le deuxième pic exothermique est associée à la cristallisation du PA6 ; il apparaît au cours de la descente en température vers 176°C (figure IV.7).

D'après le tableau V.2, on remarque que la présence des nanocharges dans les matériaux APA6 entraîne une diminution des températures de fusion aussi bien lors du premier que du second chauffage. Ainsi, on note un léger déplacement du pic de fusion  $T_f(\text{PA6})$  de 220°C à 216°C en passant du PA6 seul aux nanocomposites APA6/I.24TL. Cette variation peut être liée à une légère réduction de la taille des cristallites du PA6 en présence des nanocharges d'argile.

D'un autre côté, on note une augmentation de la température de cristallisation  $T_{c(\text{PA6})}$  dans les nanocomposite APA6/I.24TL par rapport au PA6 seul. En conséquence, la taille nanométrique de la charge lui permet d'agir comme un agent de nucléation provoquant ainsi une réduction du taux de cristallinité du PA6. Andong Liu et al [136] ont suivi de leur côté

l'évolution de la température de cristallisation  $t_c$  du PA6 ; ils ont montré que l'incorporation de 2% de la montmorillonite organophile dans le polyamide 6, engendre une augmentation de  $t_c$  de  $8.7^\circ$  ; ils ont conclu que la présence d'argile accélère la cinétique de cristallisation et favorise une nucléation hétérogène des cristaux.

Nous avons remarqué également (tableau V.2) que le degré de cristallinité du PA6 mesuré au cours du chauffage et du refroidissement diminue en présence d'argile. Ceci peut être lié à l'incapacité des chaînes de polymères à être entièrement insérées dans la croissance de la lamelle cristalline. La présence de couches de silicates et le nombre important de plaquettes de silicate désordonnées limitent la formation de grands domaines cristallins. On va aboutir à l'obtention de structures cristallines plus petites ainsi qu'à des lamelles cristallines renfermant de défauts. Ces observations ont conduit Wu [91] à considérer une compétition entre la nucléation et la croissance des cristallites ; ils ont montré que la présence d'argile réduit la mobilité des chaînes et donc la croissance des cristaux.

Tableau V.2 : Caractéristiques thermiques de PA6 et des matériaux PA6/I.24TL aux différentes compositions

| Echantillon   | Premier chauffage<br>( $T_m$ / ( $^\circ\text{C}$ )) | $\chi_c(\%)$ | Refroidissement<br>( $T_c$ / ( $^\circ\text{C}$ )) | $\chi_c(\%)$ | Second chauffage<br>( $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )) | $\chi_c(\%)$ |
|---------------|--|--------------|--|--------------|---|--------------|
| PA6           | 225.0  | 36.3         | 175.1  | 23.5         | 220.0   | 19.8         |
| PA6/clay 1%   | 217.6  | 25.2         | 176.4  | 20.1         | 216.5   | 14.7         |
| PA6/clay 1.5% | 217.6  | 23.9         | 176.8  | 20.2         | 215.2   | 15.0         |
| PA6/clay 2%   | 216.2  | 20.5         | 176.9  | 13.2         | 216.3   | 13.6         |

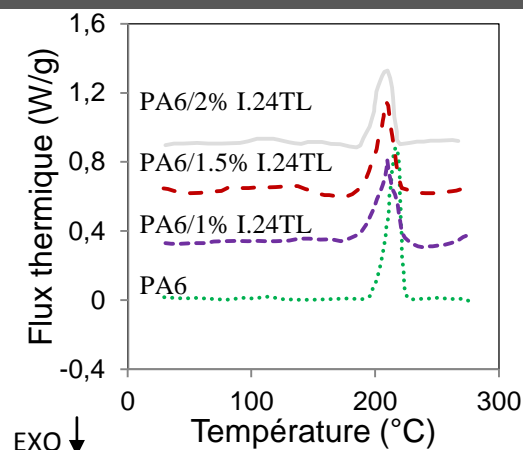


Figure V.6: Courbes DSC de APA6 et des nanocomposites APA6/I.24TL aux différentes compositions obtenues au cours de la première montée en température à 10°C/min

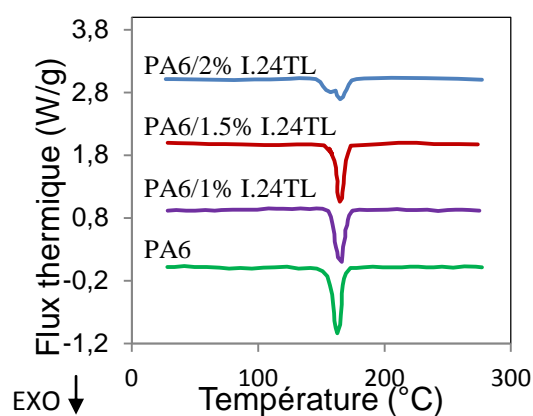


Figure V.7: Courbes DSC de nanocomposites APA6/I.24TL à différentes compositions obtenues au cours du refroidissement à 10°C/min

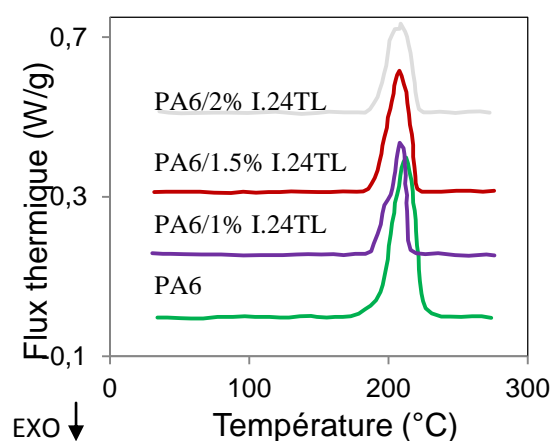


Figure V.8: Courbes DSC de APA6 et des nanocomposites APA6/I.24TL à différentes compositions obtenues au cours de la deuxième montée en température à 10°C/min

### III. Conclusion

Parmi toutes les approches utilisées pour caractériser la microstructure des nanocomposites, à savoir la diffraction des rayons X et la microscopie électronique dans notre cas, aucune ne permet de prendre en compte la morphologie globale des nanocomposites. Ces techniques sont pratiques d'utilisation mais ne sont pas suffisantes pour décrire les microstructures réelles. De plus, l'exploitation directe de ces techniques, comme celles réalisées dans une grande partie de la littérature, ne donne aucun paramètre quantitatif sur l'exfoliation. Toutefois, il est possible de tirer des conclusions par exemple, sur la faisabilité de l'intercalation et le gonflement de l'argile I.24TL dans le monomère  $\epsilon$ -caprolactame ainsi que sur la possibilité d'avoir une morphologie exfoliée des nanocomposites PA6/I.24TL élaborés par le procédé de rotomoulage réactif.

En ce qui concerne les morphologies finales de nos systèmes PA6 chargés en argile type montmorillonite, il est évident que notre dispositif de dispersion n'est pas le plus adapté dans la mesure où nous ne sommes pas parvenus à une exfoliation des feuillets de manière individuelle. Ceci aurait probablement induit des conséquences plus visibles en matière de propriétés finales. Le lien entre état et mode de dispersion argile reste à déterminer.

Lors de l'élaboration de nanocomposites APA6/I.24TL par rotomoulage réactif, les agrégats d'argiles engendrent une ségrégation naturelle lors de la rotation dans le moule au moment de démarrage et avant le déclenchement de la réaction de polymérisation. En effet, les plus grosses particules vont tendre à se concentrer à la surface de la pièce ; ceci nécessite le contrôle du temps de latence qui doit être faible dans ce cas.

## **Conclusions et perspectives**

Nos travaux ont porté sur le rotomoulage réactif des polymères. Ce procédé a la particularité de présenter des cycles thermiques relativement réduit, d'élargir le spectre de matériaux polymères utilisés et de fabriquer des polymères sur mesure contrairement à son homologue conventionnel.

On s'est intéressé en particulier à l'étude de procédé de rotomoulage réactif du polyamide 6 à partir de l' $\epsilon$ -caprolactame en mono et bicouche avec le polyéthylène fonctionnalisé PE-GMA. Aussi, nous avons testé la possibilité d'élaborer des nanocomposites polyamide 6/ montmorillonite organophiles par ce procédé.

Dans cet objectif, la voie que nous avons choisie pour la synthèse de PA6 est la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame par ouverture de cycle. Deux systèmes réactifs lactames (monomère/catalyseur/activateur) CL/C10/C20 et CL/C1/C20 ont été utilisés à différentes compositions et températures en vue de déterminer une formulation appropriée au procédé de rotomoulage réactif. Le suivi de la variation de la viscosité dynamique au cours de la polymérisation anionique d' $\epsilon$ -caprolactame en fonction du temps a conduit aux résultats suivants :

- Le choix du système réactif est intimement lié au procédé. Le catalyseur C1 a été sélectionné comme étant le plus convenable au rotomoulage réactif de polyamide 6 par rapport à son homologue C10 car il a généré une période d'induction adéquate pour un bon remplissage du moule avant le démarrage de la réaction. Aussi, un démarrage plus lent de la réaction qui permet un étalement du système réactif sur les parois de moule au cours de cycle de rotomoulage. Ce n'était pas possible dans le cas du catalyseur C10 car le système réactif lactames polymérise instantanément et rapidement.
- Le choix d'une formulation appropriée au procédé de rotomoulage réactif est lié au choix de type de catalyseur, de la température de réaction et de la composition. La formulation CL/C1/C20 (100/4/4) à la température 150 °C a été suggérée. En effet, on a remarqué une simultanéité des processus de polymérisation et de cristallisation ce

qui favorise des bonnes propriétés, l'existence d'un temps de latence et un temps de cycle plus réduit.

- Les constructions des courbes d'iso-viscosité des deux systèmes réactifs CL-C1-C20 de composition 100/3/3 et 100/4/4 nous a permis de déterminer le domaine de rotomoulabilité.
- Après avoir sélectionné une formulation, la pièce en PA6 réalisée par le procédé de rotomoulage réactif est de bonne qualité. Cette pièce a été réalisée pendant un temps de cycle réduit et a présenté des propriétés mécaniques en traction aux faibles déformations plus importantes par rapport au PA6 obtenu par la voie fondue.

Concernant le rotomoulage de bicouche PE-GMA/APA6, le contrôle des mécanismes réactionnels mis en jeu à l'interface par rhéologie, durant la formation de la couche de polymère PA6 par voie anionique sur une couche de PE-GMA, n'a pas abouti à des résultats concluants. Cependant, on a pu observer par MEB une bonne adhésion à l'interface des deux couches APA6 et PE-GMA élaborées par rhéomètre. Dans le cas de bicouche PE/APA6, on a remarqué l'absence totale d'adhésion à l'interface entre les deux polymères. Ainsi, pour évaluer la température et le temps du début de la réaction à l'interface de la bicouche PE-GMA/APA6 et comprendre les réactions interfaciales, nous avons élaboré des mélanges modèles de PE-GMA/CL-C1-C20 par extrusion. Les analyses rhéologiques ont montré l'existence des réactions secondaires d'auto-réticulation de PE-GMA sous l'effet aussi bien de la présence de traces d'humidité que de l'élévation de la température. De plus, en utilisant la technique RMN, nous avons constaté l'absence de réactions entre les groupements fonctionnels GMA et CL.

Les nanocharges lamellaires I.24TL utilisées pour renforcer le polyamide élaboré par rotomoulage réactif se sont comportées comme des retardateurs de la polymérisation vu la présence de traces d'humidité même après un bon étuvage. Leur incorporation dans les systèmes réactifs lactames retarde la réaction de polymérisation et ralentit sa vitesse de démarrage. L'effet nucléant des nanocharges a accéléré la cinétique de cristallisation. Ceci a été remarqué à travers l'augmentation de la viscosité et la température de cristallisation.

La caractérisation de la microstructure des nanocomposites APA6/I.24TL par diffraction des rayons X et microscopie électronique a montré que la plupart des feuilles montmorillonites modifiées sont désordonnées au sein du monomère CL et que l'intercalation du monomère entre les feuillets de l'argile a eu lieu. Cependant, l'état de dispersion final obtenu pour ces matériaux APA6 chargé argile n'est pas homogène. Nous avons mesuré la faisabilité de l'intercalation et le gonflement de l'argile I.24TL dans le monomère  $\epsilon$ -caprolactame et estimé la possibilité d'avoir une morphologie exfoliée des nanocomposites PA6/I.24TL élaborés par le procédé de rotomoulage réactif, dans le cas d'utilisation d'un outil de dispersion approprié.

En perspective, ce travail peut être complété par les points suivants:

A court terme, il reste de nombreux verrous à lever, notamment au niveau du protocole d'élaboration des réactifs de polyamide 6 à l'état fondu. Il sera judicieux d'utiliser un réacteur RIM pour le rotomoulage et un équipement contrôlé pour travailler dans les conditions industrielles.

Le suivi de l'évolution de la température de l'air interne du moule au cours du cycle thermique montre que polymère suit une rampe de chauffe. Ceci nous alerte sur l'importance d'établir une étude rhéocinétique du système réactif en mode anisotherme.

La détermination de diagramme de phase temps-température-transformation du système réactif est indispensable pour la bonne maîtrise du procédé.

Concernant les matériaux chargés en argile, le mode de dispersion choisi n'a pas permis d'obtenir des matériaux homogènes. Il paraît donc indispensable d'optimiser le mode de dispersion des argiles. Ainsi, il serait plus probable que les propriétés finales des matériaux soient améliorées.

Enfin, l'étude des propriétés barrières des matériaux Pa6 élaborés par rotomoulage réactif est indispensable.

## Références bibliographiques

- [1] Crawford R. J. Rotational moulding of plastic. Research Studies Press LTD. J. Willey & Sons Inc., Second edition, chap. 1, 3 et 9, 1996.
- [2] A. Tcharkhtchi : Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique. Techniques de l'Ingénieur, AM 3 706, 2004.
- [3] Crawford R. J., Gibson S. Rotational molding: the basics for designers. pp. 36-45, July-August 2000.
- [4] Oliveira M. J., Cramez M.C. Rotational molding of polyolefins: Processing, morphology, and properties. J. Macromol. Sci., Phys., 2001, vol. 40, no 3-4, pp. 457-471.
- [5] Iwakura K., Ohta Y., Chen C.H. White J.L. Experimental investigation of rotational molding and the characterization of rotationally molded polyethylen-parts. International Polymer Processing, 1989, vol. 4, pp. 164-171.
- [6] Throne J.L. Some factors influencing cooling rates of rotationally molded parts. Polym. Eng. Sci., 1972, vol. 12, no 5, pp. 335-339.
- [7] Nugent P. Rotational molding. Handbook of Plastic Processes. pp. 387-453, 2006.
- [8] Crawford R. J. Recent advances in the manufacture of plastics products by rotomoulding. Journal of Materials Processing Technology, 1996 vol. 56, pp. 263-271.
- [9] Rosato D. V., Rosato M. V. Rotational Molding. Plastic product material and process selection handbook, pp. 428-438, 2004.
- [10] Crawford R. J., Nugent P. J. A new process control system for rotational moulding. Plastics. Rubber and Composites Processing and Application, 1992, vol. 17, pp. 23-31.
- [11] Tcharkhtchi A., Barcelo P., Mazabraud P., et al. Study of adhesion between two layers in multilayer rotomolded products. Advanced Engineering Materials, 2002, vol. 4, pp. 475-478.
- [12] Corrigan N., Harkin-Jones E., Brown E., et al. Development of reactive rotational moulding process. Plastics Rubber and Composites, 2004, vol. 33(1), pp. 37-42.
- [13] Harkin-Jones E., Crawford R. J. Rotational molding of liquid plastic systems: An assessment of material moldability. Advances in Polymer Technology, 1996, vol. 15(1) pp. 71-100.
- [14] Harkin-Jones E., Crawford R. J. Mechanical properties of rotationally molded nyrim. Polymer Engineering and Science, 1996 vol. 36(5), pp. 615-625.



- [15] Progelhof R. C., Throne J. L. Parametric concepts in liquid rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 1976, vol. 16, pp. 680-686.
- [16] Fomin S. Three regimes of non-newtonian rimming flow. *Fluid engineering*, 2006, vol.128, pp. 107-112.
- [17] Throne J.L., Gianchandani J. Reactive rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 1980, vol. 20(13), pp. 899-919.
- [18] Crawford R. J., Throne J. L. *Rotational Molding Technology*, chapitre 11, page 243. *Plastics Design Library.*, John Wiley & Sons INC, New York, 1996.
- [19] Hedrick Rm, Gabbert JD, Whol MH. Nylon 6 RIM. *American Chemical Society*. pp. 135-162, 1985.
- [20] Lee KH, Kim SC. Engineering analysis of reaction injection moulding process of nylon 6. *Polym. Eng Sci.*, 1988, vol. 28, pp. 477-484.
- [21] Mateva R, Ishtinakova O, Nikolov RN, Djambova C; *Eur Polym J.*, 1998, vol. 34(8), pp.1061-1067.
- [22] Nijenhuis K, Addink R, Van der Vegt AK. A study on composites of nylon-6 with hollow glass microspheres. *Polym Bull.*, 1989, vol. 21, pp. 467-474.
- [23] Kager –Kocsis J., *J Polym Eng*, 1992, vol. 11, pp. 153-173.
- [24] Cho B. G., Mc Carthy S. P., Fanucci J. P. et al. *Polymer Composites*, 1996, vol 17(5), pp. 673-681.
- [25] Ning X., Ishida H. RIM- pultrusion of nylon 6 and rubber-toughened nylon6 composites. *Polym eng Sci.*, 1991, vol. 31(9), pp. 632-637.
- [26] Rusu G. H., Rusu M., Rusu E., et al. Direct centrifugal molding of nylon 6-based products from  $\epsilon$ -caprolactam. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 2000, vol. 3, pp. 233–247.
- [27] Rusu G., Ueda K., Rusu E., et al. Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 5669–5678.
- [28] Rusu G., Rusu E. Nylon 6/SiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by in situ anionic polymerization. *High Performance Polymers*, 2006, vol. 18, pp. 355–375.
- [29] Skuratov S. M., Yenikolopyan N. S., Bonetskaya A. K., et al. The mechanism of polymerization of lactams. *Polymer Science*, 1963, vol. 4, pp. 543-552.
- [30] Champetier G., Sekiguchi H. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique des lactames. *Journal of Polymer Science*, 1960, vol. 48, pp. 309-319.

- [31] Havlice J., Brozek J., Sáchová M., et al. Polymerization of lactams, 92. Non-activated anionic polymerization of l'epsilon-caprolactam initiated with the sodium salt of l'epsilon-caprolactam. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, vol. 200, pp. 1200-1207.
- [32] Jerome R., Tong J. Recent developments in anionic polymerization. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1998, vol. 3, pp. 573-578.
- [33] Penczek S., Cypryk M., Duda A., et al. Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32, pp. 247-282.
- [34] Udiipi K., Davé R. S., Kruse R. L., et al. Polyamides from lactams via anionic ring opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer*, 1997, vol. 38, pp. 927-938.
- [35] Van Rijswijk K., Bersee H. E. N., Jager W. F., Picken S. J. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, vol. 37, pp. 949-956.
- [36] Puffr R., Sebenda J. Anionic polymerization of caprolactam-XLIV: Polymerization in the presence of complex-forming metal cations. *European Polymer Journal*, 1972, vol. 8, pp.1037-1044.
- [37] Jaroslav K., Dybal J., Kurková D., et al. Molecular Structure of the Complex of Hexano-6-lactam with Magnesium Bromide. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, vol. 202, pp. 1194-1199.
- [38] Stea G., Gechele G. B. Anionic polymerization of caprolactam. Influence of various initiators. *European Polymer Journal*, 1970, vol. 6, pp.233-2340.
- [39] Champetier H. S. G. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique des lactames. *Polymer Science*, 1960; vol. 48, pp. 309-319.
- [40] Jerome R., Tong J. Recent developments in anionic polymerization. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1998, vol. 3, pp. 573-578.
- [41] Cimini R. A, Sundberg D. C. A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, 1986, vol. 26, p p. 560-568.
- [42] Hashimoto K. Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications. *Progress in Polymer Science*, 2000, vol. 25 pp. 1411-1462.
- [43] Van Rijswijk K., Bersee H. E. N., Beukers A., et al. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing*, 2006, vol. 25, pp. 392-404.
- [44] Ueda K., Nakai M., Hosoda M., et al. Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of Caprolactam, *Polymer Journal*, 29, 1997, pp.568

- [45] Davé R. S., Kruse R. L., Udipi K. et al. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology. *Polymer*, 1997, vol. 38, pp. 949-954.
- [46] Davé R. S., Loos C. *Processing of Composites*. Carl Hanser Verlag ed. Munich 2000.
- [47] Batzer H, Kreibich U. T. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polymer Bulletin*, 1981, vol. 5, pp. 585-590.
- [48] Dlubek G., Redmann F., Krause-Rehberg R. Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron life time study of the local free volume. *Applied Polymer Science*, 2002, vol. 84, pp. 244-255.
- [49] Greenley R. Z., Stauffer J. C., Kurz J. E. The Kinetic Equation for Initiated, Anionic Polymerization of Caprolactam. *Macromolecules*, 1969, vol. 2, pp. 561.
- [50] Van Geenen A. A. Anionic Polyamide: Chemistry and Processing, Personal communications with DSM fibre intermediates, 2002.
- [51] Stehlicek J., Sebenda J. Anionic Polymerization of Caprolactam, Effect of the Ratio of the Reacting Components, of the Medium and of the Ring Size on the Initial Stage of the Anionic Polymerization of Lactams, *European Polymer Journal*, 1986, vol. 22, pp. 769.
- [52] Malkin A. Y., Ivanova S. L., Frolov V. G., et al. Kinetics of Anionic Polymerization of Lactam -(Solution of Non-Isothermal Kinetic Problems by Inverse Method s. *Polymer*, 1982, vol. 23, pp.1791.
- [53] Van Rijswijk K., Joncas S, Bersee H. E. et al. Sustainable Vacuum-Infused Thermoplastic Composites for MW-Size Wind Turbine Blades-Preliminary Design and Manufacturing Issues. *Solar Energy Engineering*, 2005, vol. 127, pp.570-580.
- [54] Van Rijswijk K., Lindstedt S, Vlasveld DPN, et al. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing*, 2006, vol. 25, pp. 873-887.
- [55] Van Rijswijk K., Teuwen J. J. E. , Bersee H. E. N., et al. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009, vol.40, pp. 1-10.
- [56] Van Rijswijk K, Van Geenen A. A., Bersee H. E. N. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, vol. 40, pp. 1033-1043.
- [57] Mateva R., Delev O., Kaschieva E.: Structure of Polycaprolactam Obtained in Anionic Bulk Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, vol. 58, pp. 2333.

- [58] Zingraff L., Bourban P. E., Michaud V., et al. Liquid Composite Moulding of Anionically Polymerized Polyamide 12, in: Proceeding of ICCM-14, San Diego, 14-18 July 2003.
- [59] Bywater S. Active Center Aggregation in Lithium-Based Anionic Polymerization. Are Very Large Aggregates Present. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 6010.
- [60] Bernat P., Hladka O., Fismanova M., et al. Polymerization of Lactams: 98. Influence of Water on the Non-Activated Polymerization of Caprolactam, *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, pp. 32-41.
- [61] Sebenda J., Ed. by Puffr R., Kubanek V. *Lactam-Based Polyamides, Vol. I*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [62] Ueda K., Nakai M., Hosoda M., et al. Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of Caprolactam. *Polymer*, 1997, vol. 29, pp. 568.
- [63] Yeh J. L., Kou J. F., Chen C. Y. Adiabatic Anionic Polymerization of Caprolactam in the Presence of N-Acylated Caprolactam Macroactivator: Kinetic Study. *Applied Polymer Science*, 1993, vol. 50, pp. 1671.
- [64] Bonner R. M., Kohan M. I., Lacy E. M., et al. Ed. by Kohan M. I.: *Nylon Plastics*, Wiley, New York, 1973.
- [65] Nelson W. E.: *Nylon Plastics Technology*, Newnes-Butterworths, London, 1976.
- [66] Aharoni S. M. *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*. John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [67] Shamrani Al, Gilbert M., Caswell A. Aging of Silane Cross-Linked Polyethylene, MSc thesis, IPTME, Loughborough University, 2004.
- [68] Kohan M. I., Hewel M., Torre H. D., et al. *Nylon Plastics Handbook*, Hanser, 1995, New York.
- [69] Rennie A. R., ed. by Swallowe G. M.: *Mechanical Properties and Testing of Polymers*, Kluwer Academic Publisher, 1999, London.
- [70] Weng W., Chen G., Wu D. Crystallization Kinetics and Melting Behaviours of Nylon 6/Foliated Graphite Nanocomposites Polymer, 2003, vol. 44, pp. 8119.
- [71] Tuzum F. N. Effect of the Activator Type and Catalyst/Activator Ratio on Physical and Mechanical Properties of Cast PA6. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2008, vol. 47, pp. 532.
- [72] Okada A., Kawasumi M., Usuki A et al. Nylon 6-clay hybrid. *Mater. Res. Soc. Proc.*, 1990, vol. 171, pp. 45-50.
- [73] S. T. Fujiwara S, Japanese Kokai Patent, Unitika Patent, 1976

- [74] Inagaki Y. F. S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 1987, vol. 5, pp. 473.
- [75] Advani S. G. Processing and properties of nanocomposites Editeur: World Scientific Pub., 2007.
- [76] Stroeve Y. C. K. P. Polymer layered silicate and silica nanocomposites. Elsevier, 2005.
- [77] Ray S.S. and Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 2003, vol. 28, n°11, pp. 1539–1641.
- [78] Boucard S. Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 303 p.
- [79] Mathieu-Sicaud A., Mering J., Perrin-Bonnet I. étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, 1951, vol. 74 :pp. 439–455.
- [80] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites :preparation, properties and uses of a news class of materials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*,2000, vol. 28 n°1-2, pp.1–63.
- [81] Hu Y., Song L., Xu J. et al. Synthesis of Polyurethane/Clay Intercalated Nanocomposites. *Colloid. Polym. Sci.*, 2001, Vol. 279, pp. 819-822.
- [82] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M. Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8, pp. 1179-1184.
- [83] Usuki A., Kawsumi M., Kojima Y., et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\omega$ -amino acid by  $\epsilon$ -caprolactam. *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8, pp. 1174-1178.
- [84] Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., et al. U.S. Patent 4,739,007 (1988).
- [85] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., et al. Synthesis of Nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam. *Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 1993, vol. 31, pp. 983-986.
- [86] Giannelis E., Krishnamoorti R., Manias E. Polymer-silicate nanocomposites : Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*, 1999, vol. 138, pp. 108–147.
- [87] Fornes, T. D., Yoon, P. J.; Hunter, D.L., et al. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 5915-5933.
- [88] Sinha Ray, S., et al., New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties. *Macromolecules*, 2002.vol. 3, pp. 3104-3110.

- [89] Lincoln D.M., Vaia R.A., Wang Z.-G., et al., Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 1621-1631.
- [90] Tung J., Gupta R., Simon G., et al. Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 10405-10418.
- [91] Wu T. M., Lien Y. H., Hsu S. F. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of nylon/saponite and nylon/montmorillonite nanocomposites. *Appl Polym Sci.*, 2004, vol. 94, pp. 2196-2204.
- [92] Fornes, T. D., Youn P. J., Pinter D. L., and D.R. Paul, Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 3945-3961
- [93] Kyotani, M., Mitsuhashi S., Studies on crystalline forms of nylon 6. Crystallization from the melt. *Polym. Sci. Part A-2*, 1972, vol. 10: pp. 1497-1508.
- [94] Kojima, Y., Usuki A., Kawasumi M., et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Mater. Res.*, 1993, Vol. 8, pp. 1185-1189.
- [95] Bureau, M. N., Denault J., Cole K. C., et al. The role of cristallinity and reinforcement in the mechanical behavior of Polyamide-6/clay nanocomposites. *Polym Eng Sci*, 2002. vol .42, pp. 1187-1906.
- [96] Gloaguen, J. M., Lefebvre J. M. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 5841-5847.
- [97] Liu L., Zongneng Q. I., and Xiaoguang Z. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Applied Polymer Science*, 1999, vol. 71, pp. 1113–1139.
- [98] Liu T., Tjiu W. C., He C., et al. A processing-induced clay dispersion and its effect on the structure and properties of polyamide 6. *Polym. Int.*, 2004, vol. 53, pp. 392–399.
- [99] Van Es M. Polymer-Clay Nanocomposites. The importance of particle dimensions. PhD thesis, The Netherlands : TU Delft, 2001, 252 p.
- [100] Documentation industrielle Capron RXA1482RO HS- Honney well plastics
- [101] ELF ATOCHEM SA, brevet FR2576602- procédés de fabrication de poudres de polyamide par polymérisation anionique de lactanes, 1988.
- [102] Documentation industrielle Lacqtène 1020 FN 24-BASF.
- [103] Montanari T. Mélanges élastomères thermoplastiques élaborés par vulcanisation dynamique. Thèse de doctorat physico-chimique macromoléculaire de l'université de louis pasteur Strasbourg I-1992.

- [104] K. Lmnawar, A. Maazouz, Rheological study of multilayer functionalized polymers: characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface, *Rheolo. Acta*, 2006, vol. 45, pp. 411-421.
- [105] Cartledge H., Baillie C. A., Studies of microstructural and mechanical properties of nylon/glass composite. Part I. The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases. *Materials Science*, 1999, vol. 34, pp. 5099–5111.
- [106] Dieter O., Hummel, Cologne., *Atlas polymer and Plastics Analysis*, 1982 Vol. 1, pp.326.
- [107] Laura R., Saverio R., Giustino O., et al. Anionic Poly( $\epsilon$ -caprolactam): Relationships among Conditions of Synthesis, Chain Regularity, Reticular Order, and Polymorphism. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp. 7726–7731.
- [108] Crawford R.J.: *Rotational Molding of Plastics*, 2nd Ed., Chapters 1, William Andrew Norwich, New York 3, 11 (1996).
- [109] Luisier A., Bourban P. E., Manson J. A. E. Time–temperature–transformation diagram for reactive processing of polyamide 12. *Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, pp. 963–972.
- [110] Bellehumeur C.T., Marianne K., Vlachopoulos J. The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheologica Acta*, 1998, vol. 37, pp. 270.
- [111] Liu S. J. Sintering rheology of semi-crystalline polymers. *International Polymer Processing*, 1998, vol. 13, pp. 88-90.
- [112] Nathalie M., Cary A. V., Robert E. C., et al. Anionic polymerization of lactams in the presence of metal dialkoxyaluminum hydrides: presentation of a new mechanism. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, pp. 2004–2016.
- [113] Mazabraud P., Jousse F., Icard B. brevet us 2003175457– 18 Sep 2003.
- [114] Lamnawar K., Maazouz A., Rhéologie aux interfaces des matériaux multicouches à base de polymères fonctionnels: application au procédé rotomoulage. *Matériaux & Techniques*, 2006, vol. 94, pp.305–321.
- [115] Prochazka F., Majesté J. C., Dima R., Carrot C. *Polymer*, 2004, vol. 45, pp. 4095-4104.
- [116] Muller R., Cirman C., Bouquey M., et al. *Appl. Rheol*, 1999, vol. 9, 3 pp. 108-115.
- [117] Hu G. H., Sun Y. J. *J.App Polym Sci.*, 1996, vol. 61, pp. 1039-1996.
- [118] Krevelen D. Van., Nijenhuis K. T. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier, 2009.

- [119] Filippi S., Yordanov H., Minkova L. Reactive Compatibilizer Precursors in Melt Reactive Blending. *macromolecules*, 2002, Vol.35, pp. 8917-8919.
- [120] Koulouri E. G., Georgaki. A. X., Kallitsis J.K. *Polymer*, 1997, vol. 38, pp.4185.
- [121] Montanari T. Mélanges élastomères thermoplastiques élaborés par vulcanisation dynamique, Thèse, Université de Louis Pasteur Strasbourg, 1992.
- [122] Steinmann, Bettina. *Polym. Bull.*, 1989, vol. 22, pp. 637-644.
- [123] Luston J., Vass F. *Adv. Polym. Sci.*, 1984, vol. 56, pp.91-133.
- [124] Lamnawar K. Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion. Thèse INSA de Lyon, 2007, 255 p. Disponible sur <http://theses.insalyon.fr/publication/2007ISAL0057/these.pdf>
- [125] Couto A. Un bateau appelé à faire des vagues, *Plastiques et Caoutchoucs Magazine* n°873, janvier-février, p. 14, 2010.
- [126] Ying L., Scott O., Jason L., et al. Nano in situ Nylon 6 nanocomposites Nanocor, Inc. 2008.
- [127] Jung H. P., Woo N. K., Hyoun S. K. et al. *Macromolecular Research* October 2005, Vol.13, pp. 367-372.
- [128] Wei X., Zongming G., Wei-Ping P. et al. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, pp. 2979–2990
- [129] Pattanayaka A., Jana S.C. Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Nanoclay by Bulk Polymerization Methods. *Polymer*, 2005, Vol.46, pp.3275-3288.
- [130] Mitchell C. A., Krishnamoorti R. Non-isothermal crystallization of in situ polymerized poly( $\epsilon$ -caprolactone) functionalized-SWNT nanocomposites. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp.87-96.
- [131] Le Pluart Loïc .Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse Matériaux Polymères et Composites: INSA de Lyon, 2002, 252 p Disponible sur : [theses.insa-lyon.fr/publication/2002ISAL0061/these.pdf](http://theses.insa-lyon.fr/publication/2002ISAL0061/these.pdf)
- [132] Morgan A.B., Gilman J.W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction : A comparative study. *Applied Polymer Science*, 2003, vol. 87, pp. 1329–1338..
- [133] Vaia R., Liu W. X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites : Model and practice. *Polymer science: part B: Polymer physics*, 2002, vol. 40, pp. 1590–1600.
- [134] Wagener R., Reisinger T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 7513–7518.



- [135] Garcia L. D., Picazo O., Merino J.C., et al. Polypropylene–clay nanocomposites : effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European polymer journal*, 2003, vol. 39, pp. 945–950.
- [136] Andong L., Tingxiu X., Guisheng Y. Comparison of Polyamide-6 Nanocomposites Based on Pristine and Organic Montmorillonite Obtained via Anionic Ring-Opening Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, vol. 207, pp. 1174–1181.

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM: BARHOUMI

DATE de SOUTENANCE : 09/12/2013

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Najoua

TITRE:

*Elaboration et mise en forme de matériaux polymères à base de l' $\epsilon$ -caprolactame (PA6) par le procédé de rotomoulage réactif*

NATURE: Doctorat

Numéro d'ordre : 2013ISAL0146

Ecole doctorale: Matériaux de Lyon

Spécialité: Matériaux Polymères et Composites

RESUME:

Cette thèse porte sur le rotomoulage réactif de polyamide 6. Ce procédé a la particularité de présenter des cycles thermiques relativement réduit et de fabriquer des polymères sur mesure contrairement à son homologue conventionnelle. La voie envisagée pour la synthèse in situ de PA6 est la polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame par ouverture de cycle. Le Caprolactamate de sodium et le bromure de caprolactame-magnésium ont été utilisés comme catalyseurs, et l'hexaméthylène dicarbamoyl dicaprolactame a été employé comme activateur. L'étude rhéocinétique de deux systèmes réactifs lactames qui ont été utilisé à différentes compositions et températures a permis de déterminer une formulation appropriée aux exigences du procédé (faible viscosité initiale du système réactif, temps de polymérisation court...). La simultanéité des phénomènes de polymérisation et de cristallisation aux faibles températures a été observé à l'aide des résultats du suivi cinétique par DSC.

La mise en forme par la technique de rotomoulage a été réalisée sur une installation pilote de rotomoulage associée à un système d'acquisition de température par télémessure radio. La comparaison des propriétés des articles en PA 6 obtenus par voie réactive par rapport a ceux obtenus par voie fondue, a montré un gain au niveau du temps de cycle et une amélioration des propriétés mécaniques du matériau notamment dans le domaine des faibles déformations.

Le rotomoulage de la bicouche PA6/PE-GMA a été ainsi étudié, le contrôle des mécanismes réactionnels mis en jeu à l'interface par rhéologie, durant la formation de la couche de polymère PA6 par voie anionique sur une couche de PE-GMA a été effectué dans un rhéomètre, une bonne adhésion à l'interface a été observé.

La faisabilité d'élaboration de nanocomposite PA 6/argile par le procédé de rotomoulage réactif a été testé, les caractérisations physico-chimiques et les observations morphologiques ont été étudiés afin d'évaluer l'état de dispersion et la nature des interactions. Durant cette étude, nous avons mesurés la faisabilité de l'intercalation et le gonflement de l'argile dans le monomère  $\epsilon$ - caprolactame et estimer la possibilité d'avoir une morphologie exfolié des nanocomposites élaborés par le procédé de rotomoulage réactif.

MOTS-CLES: Rotomoulage réactif,  $\epsilon$ -caprolactame, Polyamide-6, Rhéocinétique, Polymérisation anionique, Bicouche

Laboratoire (s) de recherche : IMP

Directeur de thèse: Abderrahim Maazouz, Jaziri Mohamed

Président de jury: Christian Carrot

Composition du jury: Abbas Tcharkhtchi, Hatem Ben Romdhane, Christian Carrot, Ridha Abdelhédi